

10 0 51

P-61.766

File 4793

441677

F.C. 15-12-76

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.ª: C08F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE STANDARD OIL COMPANY

entidad norteamericana

establecida en Midland Building, Cleveland, Ohio
44115, Estados Unidos de América.

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NUEVAS COMPOSICIONES POLIMERAS DE NITRILO OLEFINICAMENTE INSATURADO E INDENO Y/O CUMARONA"

La presente invención se refiere a nuevas composiciones polímeras que tienen baja permeabilidad a gases y vapores, y más en particular se refiere a composiciones polímeras que tienen altas temperaturas de distorsión térmica, que actúan como materiales de barrera a gases y vapores y están compuestas por un nitrilo olefinicamente insaturado e indeno o cumarona, o mezclas de indeno y cumarona, y a un nuevo procedimiento para prepararlas.

Se han preparado copolímeros de acrilonitrilo e indeno a partir de cantidades equimolares de acrilonitrilo e indeno, en un reactor tubular herméticamente cerrado, usando peróxido de benzoilo como catalizador, dando una baja conversión de monómeros a polímero (21,5%). Estos productos polímeros, que contienen 35,4% en peso de acrilonitrilo, han sido descritos por Nozaki en J. Polymer Sci., 1, 455 (1946). Otra publicación (L. J. Young, J. Poly. Sci., 54, 411 (1961)) relaciona las proporciones de reactividad para muchos pares de monómeros, incluyendo el acrilonitrilo-indeno. Los datos obtenidos sobre las proporciones de reactividad de acrilonitrilo e indeno descritos por Young están basados en el trabajo de G. G. Lowry y W. K. Carrington, no publicado. Estos copolímeros de acrilonitrilo-indeno de la técnica anterior son polímeros de peso molecular relativamente bajo, con

poco acrilonitrilo, que se pueden distinguir fácilmente de los polímeros de la presente invención, en base a las propiedades físicas y químicas, no evidentes e inesperadamente superiores, que poseen estos últimos.

5 Los nuevos productos polímeros de la presente invención se preparan polimerizando una proporción principal en peso de un nitrilo olefínicamente insaturado, tal como acrilonitrilo, y una proporción secundaria en peso de indeno o cumarona, o mezclas de indeno y cumarona.
10

Los nitrilos etilénicamente insaturados útiles en la presente invención son los mononitrilos alfa, -beta-olefínicamente insaturados que tienen la estructura $\text{CH}_2 = \underset{\substack{| \\ \text{R}}}{\text{C}} - \text{CN}$, donde R es hidrógeno, un grupo alcoholo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un halógeno. Tales compuestos incluyen el acrilonitrilo, alfa-cloroacrilonitrilo, alfa-fluoro-acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, y similares. El nitrilo olefínicamente insaturado más preferido en la presente invención es el acrilonitrilo.
15
20

En los nuevos copolímeros de esta invención se emplean en pequeñas proporciones indeno (1-H-indeno) y cumarona (también conocida como benzofurano), y mezclas de ellos. El indeno, por ejemplo, es un monómero
25

barato, disponible en el comercio, que es subproducto de operaciones con coque, tal como en acererías, y también se puede obtener del petróleo en una refinería, por craqueo de nafta con vapor de agua.

5 Las composiciones polímeras de la presente invención se pueden preparar por cualquiera de las técnicas generales de polimerización, incluyendo técnicas de polimerización en masa, polimerización en solución y poli-
10 merización en emulsión o suspensión, por adición a tandas, continua o intermitente de los monómeros y otros componen-
tes. El método preferido es una polimerización en emul-
sión acuosa, para producir un látex del copolímero resi-
noso.

15 El procedimiento de polimerización de esta invención se efectúa preferiblemente en un medio acuoso, en presencia de un emulsificante y un iniciador de polime-
rización generador de radicales libres, a una temperatu-
ra comprendida en el intervalo de aproximadamente 0 a
100°C, en ausencia sustancial de oxígeno molecular. Tam-
20 bién se prefiere usar un modificador de peso molecular, tal como un mercaptano, en la realización de polimeriza-
ción, para controlar el peso molecular del polímero a un
valor dentro de los límites deseados.

25 Las composiciones polímeras preferidas aquí incorporadas son aquéllas resultantes de la polime-

rización de (A) al menos 50% en peso de un nitrilo olefínico que tiene la estructura $\text{CH}_2 = \underset{\text{R}}{\text{C}} - \text{CN}$, donde R tie

5 ne la designación anterior, y (B) hasta 50% en peso, basado en el peso combinado de (A) y (B), de al menos un miembro elegido del grupo que consta de indeno y cumarona.

Más específicamente, la invención se puede ilustrar por la polimerización de una mezcla de una proporción principal de acrilonitrilo y una pequeña proporción de indeno, para producir un producto que tiene altas temperaturas de distorsión térmica ASTM (D-648), del orden de 100°C y más, y una impermeabilidad excelente a gases y vapores, cuando se expone a los gases y vapores en forma de una película, hoja, botella, u otro tipo de recipiente.

Preferiblemente, el monómero de acrilonitrilo-indeno usado en la reacción de polimerización debe contener de 50 a 90% en peso de acrilonitrilo, basado en el peso combinado de acrilonitrilo e indeno, y más preferiblemente de aproximadamente 60 a 90% en peso de acrilonitrilo, y, correspondientemente, se debe usar en la reacción de polimerización de aproximadamente 10 a 40% en peso de indeno.

25 Los nuevos productos polímeros de esta in-

vención son materiales resinosos termoplásticos, de fácil
tratamiento, a los que se puede dar forma térmicamente,
con facilidad, en amplia variedad de artículos útiles,
por cualquiera de las maneras usuales empleadas con mate-
5 riales polímeros termoplásticos conocidos, tales como por
extrusión, calandrado, moldeo, estirado, soplado, etc, to-
das bien conocidas por los expertos ordinarios en la téc-
nica. Los nuevos productos polímeros de la invención tie-
nen excelente resistencia a los disolventes, y su extraor-
10 dinariamente baja permeabilidad a gases y vapores, tales
como oxígeno (transmisión de oxígeno, por ASTM D-1434-66,
de aproximadamente 0,394 a 7,876), dióxido de carbono y
vapor de agua (transmisión de vapor de agua, por ASTM E-96-
-66, de aproximadamente 5,907 a 19,690), les hace particu-
15 larmente útiles en la manufactura de botellas, película,
hoja, y otras formas de recipientes para líquidos, gases
y sólidos.

En los siguientes ejemplos ilustrativos, las
cantidades de ingredientes se expresan en partes en peso,
20 a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

Se preparó un copolímero de acrilonitrilo-
indeno añadiendo los siguientes ingredientes a un reactor
de polimerización:
25

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	agua	300
	GAFAC RE-610 [*] (emulsificante)	3
	acrilonitrilo	70
5	indeno (destilado)	30
	n-dodecil-mercaptano	0,2

^{*} Una mezcla de $R-O-(CH_2CH_2O)_nPO_3M_2$ y $[R-O-(CH_2CH_2O)_n]_2PO_2M$, donde n es un número de 1 a 40, R es un grupo alcoholilo o aralcoholilo, y preferiblemente un grupo nonil-fenilo, y M es hidrógeno, amoniaco o un metal alcalino, composición que es vendida por GAF Corporation.

15 La mezcla anterior se agitó continuamente y se calentó a 70°C en atmósfera de nitrógeno de la que se había excluido esencialmente todo el oxígeno molecular, y en cuyo momento se añadieron 0,3 partes de persulfato potásico. La reacción de polimerización se efectuó

20 a 70°C con agitación durante 16 horas. El látex resultante se trató con $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ acuoso caliente (95 a 100°C), en el que se usaron 3 partes por cien de monómero basado en la anterior receta de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. La resina coagulada se separó por filtración y se lavó con agua

25 caliente y metanol. La resina secada al vacío se obtuvo

con rendimiento del 86%. Se halló que la resina tenía las siguientes propiedades:

5	Par de torsión Brabender con cuerda de plástico (230°C, 35 rpm, 50 gramos)	1900 gramos metro
	acrilonitrilo en la resina, por análisis elemental de nitrógeno	67,5%
	peso molecular, por el método de CFGL	$1,37 \times 10^5$
10	temperatura de distorsión térnica ASTM D-648	114°C (18,6 kg/cm ²)

Ejemplo 2

Se preparó un copolímero por el método descrito en el Ejemplo 1, a partir de los siguientes ingredientes:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	agua	300
	GAFAC RE-610	3
	acrilonitrilo	80
20	indeno	20
	n-dodecil-mercaptano	0,1

La polimerización se efectuó a 70°C con 0,3 partes de persulfato potásico como iniciador. La polimerización se efectuó durante 5 horas. La resina resultante

(rendimiento del 58%) se aisló como se describe en el Ejemplo 1, y se halló que tenía las siguientes propiedades:

5	acrilonitrilo por análisis de nitrógeno	69,5%
	peso molecular, por el método de CFGL	$2,0 \times 10^5$
	temperatura de distorsión térmica ASTM	106°C (18,6 kg/cm ²)
10	transmisión de oxígeno (ASTM D-1434-66)	1,268 cc micra/100 cm ² /24 horas
15	transmisión de vapor de agua (ASTM E-96-66)	8,979 gramos micra/100 cm ² /24 horas/atmósfera

Ejemplo 3

Se preparó un copolímero de acrilonitrilo-indeno según el método del Ejemplo 1, usando 60 partes de acrilonitrilo y 40 partes de indeno en la receta de polimerización. La resina resultante se obtuvo con rendimiento del 85%, y se halló que contenía 52,3% en peso de acrilonitrilo. Se halló que la resina tenía las siguientes propiedades:

	peso molecular	$0,9 \times 10^5$
	temperatura de distorsión	
	térmica ASTM	116°C
5	par de torsión Brabender con cuerda de plástico	820 gramos metro

Ejemplo 4

Se preparó un copolímero de acrilonitrilo e indeno según el método del Ejemplo 1, salvo en que se emplearon 75 partes de acrilonitrilo y 25 partes de indeno. La resina resultante se obtuvo con rendimiento del 88%, y se halló que contenía 72,5% en peso de acrilonitrilo. La resina tenía las siguientes propiedades:

	peso molecular	$1,3 \times 10^5$
15	temperatura de distorsión	
	térmica ASTM	111°C
	par de torsión Brabender con cuerda de plástico	2400 gramos metro

20

Ejemplo 5

Se preparó un copolímero por el método del Ejemplo 2. La resina se obtuvo con conversión del 73%, y se halló que contenía 76,3% en peso de acrilonitrilo. Esta resina tenía las siguientes propiedades:

25

	peso molecular	1,0 x 10 ⁵
	temperatura de distorsión térnica ASTM	105°C
5	par de torsión Brabender con cuerda de plástico	2520 gramos metro

Ejemplos 6-11

Se preparó una serie de polímeros según el
Ejemplo 1, empleando diversas proporciones de monómeros
10 acrilonitrilo-indeno en la reacción de polimerización.
Las resinas resultantes se analizaron para determinar el
contenido de acrilonitrilo, la transmisión de oxígeno
(TRO) y transmisión de vapor de agua (TRVA). Los resul-
tados se dan en la Tabla 1.

15

Tabla 1

Ejem- plo	Composición en % en peso acrilonitrilo-indeno	TRVA	TRO
20	6 55,6 - 44,4	16,106	8,191
	7 69,5 - 30,5	8,979	1,181
	8 73,5 - 26,5	6,852	0,669
	9 74 - 26	7,049	0,906
	10 76 - 24	6,616	1,260
25	11 80 - 20		0,709

Ejemplo 12

Se preparó un polímero de acrilonitrilo-indeno fuera del ámbito de la presente invención, según el método publicado por Nozaki, J. Polymer Sci., 1, 455 (1946), a partir de los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
acrilonitrilo	31,5
indeno (destilado)	68,5
peróxido de benzoílo	0,109

Estos ingredientes se usaron en la misma proporción en peso que la expuesta por Nozaki. Estos ingredientes se pusieron en una ampolla de pyrex, se enfriaron hasta -70°C en un baño de hielo seco-acetona, se cerraron herméticamente tras hacer dos veces el vacío con una tubería de vacío por bomba de aceite, y luego se calentaron a 70 a 80°C durante 30 horas. El polímero resultante se purificó por dos precipitaciones con metanol (la redisolución se consiguió en acetona) y se secó hasta peso constante. Los rendimientos de polímero en varias de tales experiencias variaron entre 18 y 21% en peso. La resina no se podía moldear por compresión a una barra de ensayo, debido a que siempre se quebraba en muchos trozos cuando se hacían intentos de retirarla del molde. Debido a su extremada fragilidad, este polímero no se pudo

evaluar más. El análisis de carbono-hidrógeno-nitrógeno del polímero indicó que contenía 39,6% en peso de acrilonitrilo. La determinación del peso molecular por CFGL indicó que tenía un peso molecular de $4,3 \sim 4,8 \times 10^4$.

5

Ejemplo 13

Se preparó un copolímero de acrilonitrilo e indeno, que está fuera del ámbito de la presente invención, usando la proporción de acrilonitrilo-indeno expuesta en la publicación de Nozaki mencionada en el Ejemplo 12, por una técnica de emulsión acuosa, en un intento de obtener una resina testigo para comparar con las resinas de la presente invención. Se usaron los siguientes ingredientes:

15

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
agua	250
GAFAC RE-610 (emulsificante)	2,5
acrilonitrilo	31,5
indeno (destilado)	68,5
n-dodecil-mercaptano	0,05

20

Esta mezcla se agitó continuamente y se calentó hasta 70°C bajo una atmósfera de nitrógeno de la que se había excluido esencialmente todo el oxígeno molecular. Cuando la temperatura llegó a 70°C se añadieron

25

0,1 partes de persulfato. La reacción de polimerización se efectuó a 70°C durante 30 horas, con tres refuerzos adicionales con 0,1 partes de persulfato potásico a las 3,5, 8 y 25 horas desde el comienzo. El látex resultante se diluyó con metanol, y el polímero precipitado se recogió y secó bajo vacío. Se obtuvo un rendimiento de 37% en peso de polímero seco. El análisis de carbono-hidrógeno-nitrógeno de este polímero indicó que contenía 37% en peso de acrilonitrilo. La determinación del peso molecular por CFGL indicó que tenía un peso molecular de $6,2 \times 10^4$. La resina se podía moldear por compresión a barras, a 423 kg/cm^2 y 140°C. Las barras eran tan frágiles que la temperatura de distorsión térmica ASTM no se podía medir, y en repetidos intentos no se pudieron preparar películas satisfactorias para medidas de barrera a los gases.

Ejemplo 14

Se preparó un copolímero de acrilonitrilo-cumarona añadiendo los siguientes ingredientes a un reactor de polimerización:

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
agua	300
GAFAC RE-610 (emulsificante)	3
acrilonitrilo	70
cumarona	30
n-dodecil-mercaptano	0,1

La mezcla anterior se agitó continuamente y se calentó hasta 55°C en una atmósfera de nitrógeno de la que se había excluido esencialmente todo el oxígeno molecular, y en cuyo momento se añadieron 0,2 partes de persulfato potásico. La reacción de polimerización se efectuó a 55°C con agitación durante 16 horas. El látex resultante se trató con $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ acuoso caliente (95 a 100°C) en el que se usaron 3 partes por cien de monómero, basado en la anterior receta, de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. La resina coagulada se separó por filtración y se lavó con agua caliente y metanol. La resina secada bajo vacío se obtuvo con rendimiento del 58%, y se halló que contenía 86% en peso de acrilonitrilo. La resina tenía las siguientes propiedades:

15	peso molecular	$4,4 \times 10^5$
	temperatura de distorsión térmica ASTM	98°C

Ejemplo 15

20 Se preparó un copolímero de acrilonitrilo y cumarona según el método del Ejemplo 14, excepto en que se emplearon 75 partes de acrilonitrilo y 25 partes de cumarona. La resina resultante se obtuvo con rendimiento del 63%, y se halló que contenía 88% en peso de acrilonitrilo. La resina tenía las siguientes propiedades:

peso molecular $4,3 \times 10^5$
temperatura de distorsión
térmica ASTM 99°C

5

Ejemplo 16

Se preparó un copolímero de acrilonitrilo y cumarona según el método del Ejemplo 14, excepto en que se emplearon 80 partes de acrilonitrilo y 20 partes de cumarona, y 0,3 partes de persulfato potásico, y el tiempo de agitación fué 13 horas. La resina resultante se obtuvo con rendimiento del 84%, y se halló que contenía 94% en peso de acrilonitrilo. La resina tenía las siguientes propiedades:

10

peso molecular $4,6 \times 10^5$
temperatura de distorsión
térmica ASTM 97°C.

15

20

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 20 de Noviembre de 1.974, bajo el número 525 376, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

- REIVINDICACIONES -

5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1a.- Procedimiento para preparar nuevas composiciones polímeras de nitrilo olefínicamente insaturado e indeno y/o cumarona que comprende copolimerizar en emulsión acuosa, con un iniciador de radicales libres, en ausencia sustancial de oxígeno molecular, (A) de 50 a 90% en peso de acrilonitrilo y (B) de 10 a 50% en peso de al menos un miembro elegido del grupo que consta de indeno y cumarona.

15

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, donde (B) es indeno.

20

3a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, donde (A) está presente en de aproximadamente 60 a 90% en peso, y (B) está presente en de aproximadamente 10 a 40% en peso.

25

4a.- Procedimiento para preparar nuevas

composiciones polímeras de nitrilo olefinicamente insaturado e indeno y/o cumarona.

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

5

La presente Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 10 OCT. 1975

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder



9.10.75

- 18 -

VGT.