

441678

10 OCT 1951

P.- 61.367

File 4804

DATA C O S F

MEMORIA DESCRIPTIVA

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: "UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE NUEVAS COMPOSI-
CIONES POLIMERAS"

La presente invención se refiere a nuevas composiciones polímeras que tienen baja permeabilidad para los gases y temperaturas de reblandecimiento elevadas, y, más particularmente, se refiere a composiciones de temperatura de reblandecimiento elevada que actúan como materiales de barrera para gases y vapores y están compuestas por los componentes esenciales de: un nitrilo olefínicamente insaturado, un éster de un ácido carboxílico olefínicamente insaturado e indeno, y a un procedimiento para su preparación.

Los nuevos productos polímeros de la presente invención se preparan polimerizando una porción principal de un nitrilo olefínicamente insaturado, tal como el acrilonitrilo, y una pequeña porción de un éster de un ácido carboxílico olefínicamente insaturado, tal como el acrilato de metilo, e indeno.

Los nitrilos olefínicamente insaturados útiles en esta invención, son los mononitrilos con alfa,beta-olefínicamente insaturados que tienen la estructura
$$\text{CH}_2=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{CN}$$
 en la que R es hidrógeno, un grupo alcohol inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un halógeno. Tales compuestos incluyen acrilonitrilo, alfa-cloroacrilonitrilo, alfa-fluoro-acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y semejantes. El nitrilo olefínicamente insaturado pre-

ferido en la presente invención es el acrilonitrilo.

Los ésteres de ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados útiles en esta invención son, de preferencia, ésteres de alcohol inferior de ácidos carboxílicos alfa, beta-olefínicamente insaturados y más preferidos son los

5 ésteres que poseen la estructura $\text{CH}_2=\underset{\text{R}_1}{\text{C}}-\text{COOR}_2$ en la que

R_1 es hidrógeno, un grupo alcohol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un halógeno, y R_2 es un grupo alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los compuestos de este tipo incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, los acrilatos de propilo, los acrilatos de butilo, los acrilatos de amilo, y los acrilatos de hexilo; metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, los metacrilatos de propilo, los metacrilatos de butilo, los metacrilatos de amilo, y los metacrilatos de hexilo; alfa-cloroacrilato de metilo, alfa-cloroacrilato de etilo y semejantes. Los más preferidos son los acrilatos y metacrilatos de metilo y etilo.

10

15

El indeno (1-H-indeno) y la cumarona (2,3-benzofurano) y sus mezclas son útiles como monómeros en la presente invención. El más preferido es el indano.

20

Las composiciones polímeras de la presente invención, pueden ser preparadas mediante cualquiera de las técnicas generales conocidas de polimerización, incluyendo

25

las técnicas de polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en emulsión o suspensión, mediante la adición de los monómeros y los otros componentes por tandas o de modo continuo o intermitente. El método preferido es el de polimerización en emulsión. La polimerización se lleva a cabo de preferencia en un medio acuoso, en presencia de un emulgente y un iniciador de polimerización que genera radicales libres, a una temperatura comprendida entre 0 y 100°C aproximadamente, en ausencia sustancial de oxígeno molecular. Las composiciones polímeras preferidas incorporadas en esta Memoria son las que resultan de la polimerización de (A) 60 a 90% en peso, aproximadamente de al menos un nitrilo, que tiene la estructura $\text{CH}_2=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{CN}$ en la que R tiene la designación anterior, (B) de 10 a 39% en peso de un éster que tiene la estructura $\text{CH}_2=\underset{\text{R}_1}{\text{C}}-\text{COOR}_2$ en la que R₁ y R₂ tienen los significados anteriores, y (C) de 1 a 15% en peso de al menos un miembro seleccionado del grupo que consta de indeno y cumarona, en donde los tantos por ciento indicados de (A), (B) y (C) están basados en el peso combinado de (A), (B), y (C).

Más específicamente, la presente invención puede ser ilustrada con la polimerización de una mezcla de acrilonitrilo, acrilato de metilo e indeno para dar lugar a

un producto que tiene una impermeabilidad excepcionalmente buena para los gases y los vapores, y temperatura de distorsión térmica ASTM mejorada. De preferencia, el componente monómero de acrilonitrilo, acrilato de metilo-indeno debe contener de 70 a 90% en peso de acrilonitrilo, de 10 a 29% en peso de acrilato de metilo y de 1 a 15% en peso de indeno.

Los nuevos productos polímeros de la presente invención son productos termoplásticos que pueden ser configurados por calor en una amplia variedad de artículos útiles, de cualquiera de los modos convencionales empleados con los productos polímeros termoplásticos conocidos, tales como extrusión, molturación, moldeo, estirado, soplado, etc. Los productos polímeros de esta invención tienen una excelente resistencia a los disolventes, y su baja permeabilidad para los gases y los vapores les hace útiles en la industria del empaquetado, y son particularmente útiles en la fabricación de frascos, películas y otros tipos de recipientes para líquidos y sólidos.

En los ejemplos ilustrativos siguientes, las cantidades de ingredientes se expresan en partes en peso, a menos que se indique de otro modo.

25

Ejemplo 1

A. Se efectuó una polimerización en emulsión usando los ingredientes y el procedimiento siguientes:

5	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	acrilonitrilo	75
	acrilato de metilo	20
	indeno	5
	GAFAC RE-610 ³⁶	1,5
10	agua	230
	n-dodecilmercaptano	0,1
	persulfato de potasio	0,06

} pH → 6.

15 ³⁶Una mezcla de $R-O(CH_2CH_2O-)_n PO_3 M_2$
 y $[R-O(CH_2CH_2O-)_n]_2 PO_2 M$
 en donde n es un número comprendido entre 1 y 40,
 R es un grupo alcoholilo o alcarilo y de preferencia
 un grupo nonilfenilo, y M es hidrógeno, amonio
 20 o un metal alcalino, cuya composición es vendida
 por la firma General Aniline and Film Corporation.

25 La polimerización se llevó a cabo en un frasco
 de vidrio de unos 230 ml. Tanto el recipiente como los in-
 gredientes fueron purgados con nitrógeno. El frasco se hizo

girar, extremo sobre extremo, durante 16 horas a 60°C. El látex resultante se filtró a través de una gasa para eliminar los flóculos previamente formados, después el polímero se recogió por coagulación en una solución de sulfato de aluminio caliente, se lavó con agua y se secó en una estufa de vacío.

A partir del polvo se moldearon por compresión barras y películas, para someter a ensayos físicos. Las propiedades están resumidas en la Tabla I.

B. Se siguieron la receta y el procedimiento del Ejemplo 1A, con la excepción de que la proporción en el monómero era de 75/25 de acrilonitrilo/acrilato de metilo. Las propiedades de este polímero, que está fuera de la extensión de la presente invención, también están indicadas en la Tabla I. En la Tabla 1 y las tablas que siguen "AN" designa "acrilonitrilo", "AM" designa "acrilato de metilo", "IN" designa indeno, "TDT" significa "temperatura de distorsión térmica ASTM", "TRVA" significa "transmisión de vapor de agua", y "TRO" designa "transmisión de oxígeno".

TABLA 1

Proporción en el monómero		% de AN en el polímero	TDP (18,5 kg/cm ²) a C	Resistencia a la flexión kg/cm ²	Módulo de flexión kg/cm ² x 10 ⁻⁶	Dureza Rockwell Escala M	TRVA (mg-micra) 100 cm ² /24 h/atm.	TRO (cl-micra) 100 cm ² /24 horas/atm.	
AN	AM								
75	20	5	72	78	1.617	4,08	97	25,4	0,0022
75	25	-	74	68	1.547	4,19	90	27,9	0,021

Ejemplo 2

Se preparó una serie de polímeros que contenían cantidades crecientes de indeno, según la receta siguiente:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
5	acrilonitrilo	75
	acrilato de metilo	25-15
	indeno	0-10
	GAFAC RE-610 } pH → 6	3
10	Agua	230
	limoneno-dimercaptano	1,3
	persulfato de potasio	0,2

El procedimiento seguido fue el descrito en el Ejemplo 1A, con excepción de que la polimerización se efectuó durante 8 horas. Las propiedades están resumidas en la Tabla 2. Como en el Ejemplo 1, los polímeros descritos anteriormente que contenían indeno, poseían una transmisión de vapor de agua y una transmisión de oxígeno más bajas que el polímero preparado partiendo de acrilonitrilo y acrilato de metilo solamente.

25

Tabla 2

	Proporción en el Monómero			TDT (18,5 kg/cm ²) °C	Dureza Rocwell Escala M
	<u>AN</u>	<u>AM</u>	<u>IN</u>		
5	75	25	7	66	78
	75	23	2	70	82
	75	20	5	73	88
	75	18	7	77	86
	75	15	10	77	91

10

EJEMPLO 3

Se preparó una serie de polímeros que contenían cantidades crecientes de indeno, según la receta siguiente:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
15	Acrilonitrilo	80
	acrilato de metilo	20-10
	indeno	0-10
	GAFAC RE-610	3
	Agua	
20	limoneno-dimercaptano	1,3
	persulfato de potasio	0,2

} pH → 6

25

El procedimiento seguido fué el descrito en el Ejemplo 1A con excepción de que la polimerización fué llevada a cabo durante 8 horas. Las propiedades están resu-

midas en la Tabla 3. En todos los casos, los copolímeros anteriormente descritos que contenían indeno, poseían una transmisión de vapor de agua y una transmisión de oxígeno más bajas que el copolímero que no tenía indeno en su composición.

5

Tabla 3.

Proporción de monómero			TDT (18,5 kg/cm ²)	Resistencia a la flexión	Módulo de flexión	Dureza Rockwell
AN	MA	IN	°C	kg/cm ²	kg/cm ² x 10 ⁻⁶	Escala M
80	20	-	69	325	4,57	87
80	18	2	72	240	4,01	90
80	15	5	75	245	4,38	92
80	13	7	81	228	4,32	96
80	10	10	84	328	3,79	--

Ejemplo 4

Se preparó una serie de polímeros conforme a la siguiente receta:

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
Acrilonitrilo	75
Acrilato de metilo	25-10
indeno	0-15
GAFAC RE-610	3
agua	230
} pH → 6,5	
limoneno-dimercaptano	0,5
persulfato de potasio	0,2

El procedimiento seguido fué el descrito en el Ejemplo 1A. Las propiedades están resumidas en la Tabla 4. Como en los Ejemplos 1-3, los polímeros descritos anteriormente preparados con indeno, tenían transmisiones de vapor de agua y transmisión de oxígeno mucho más bajas que el copolímero preparado a partir de acrilonitrilo y acrilato de metilo.

Tabla 4.

	<u>Proporción en el monómero</u>		
	<u>AN</u>	<u>AM</u>	<u>IN</u>
10	75	25	-
	75	20	5
	75	15	10
15	75	10	15
	70	15	15
	65	20	15
	60	25	15

20

Ejemplo 5

Se llevó a cabo una polimerización en emulsión en un matraz de resina de vidrio, de 4 bocas, de 1 litro usando los ingredientes y el procedimiento siguientes:

25

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	Acrilonitrilo	75
	acrilato de metilo	18
	indeno	7
5	GAFAC RE-610	3
	agua	230
	limoneno-dimercaptano	0,7
	(añadido gradualmente durante 3 horas, hasta una conversión de 29%)	
10	Persulfato de potasio	0,15

} pH → 6,5

El matraz de resina se equipó con un agitador, termómetro, embudo de adición, y tuberías de nitrógeno.

15 El matraz, provisto de camisa exterior, se calentó mediante circulación de agua. La reacción se llevó a cabo durante 6 horas a 60 - 63°C y el látex resultante se filtró a través de una gasa. Se recuperó el polímero mediante coagulación en una solución de sulfato de aluminio caliente, se lavó con agua y se secó en una estufa de vacío. A

20 partir del polvo se moldearon por compresión barras y películas para someter a ensayos físicos. Las propiedades están resumidas en la Tabla 5. Esta resina tenía una transmisión de vapor de agua y una transmisión de oxígeno

25 muy bajas, y se pudo tratar con facilidad en el equipo

de tratamiento habitual usado para los materiales termoplásticos.

Tabla 5

<u>Pronorción de monómero</u>			<u>TDT</u> (18,5 kg/cm ²) °C	<u>Resistencia</u> a la flexión kg/cm ²	<u>Módulo de</u> flexión kg/cm ² x10 ⁻⁶	<u>Dureza</u> Rockwell Escala M
<u>AN</u>	<u>AM</u>	<u>IN</u>				
75	18	7	81	917	4,36	98

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 20 de Noviembre de 1974, bajo el nº 525.377, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Un procedimiento de obtención de nuevas composiciones polímeras que comprende copolimerizar en emulsión acuosa,

con un iniciador de radicales libres, en ausencia sustan-
cial de oxígeno molecular, (A) de 60 a 90% en peso apro-
ximadamente de al menos un nitrilo que tiene la estructu-
ra $\text{CH}_2=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{CN}$ en la que R es hidrógeno, un grupo alcoholo in

5

ferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un halógeno;
(B) de 10 a 39% en peso aproximadamente de un éster que tie-
ne la estructura $\text{CH}_2=\underset{\text{R}_1}{\text{C}}-\text{COOR}_2$ en la que R_1 es hidrógeno, un

10

grupo alcoholo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un
halógeno, y R_2 es un grupo alcoholo que tiene de 1 a 6 áto-
mos de carbono, y (C) de 1 a 15% en peso aproximadamente de
al menos un miembro seleccionado del grupo que consta de in-
deno y cumarona, en donde los tantos por ciento indicados de
15 (A), (B) y (C) están basados en el peso combinado de (A), (B),
y (C), y recuperar el producto resinoso.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el
que (A) es acrilonitrilo.

20

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el
que (B) es acrilato de metilo.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el
que (C) es indeno.

5ª.- Un procedimiento de obtención de nuevas composiciones polímeras.

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

5 Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 10 de Mayo de 1951

P.A.

Alberto de ~~Alvarez~~
Por ~~El~~ *Ante*