



**443152**

P.- 61.736

File 4800

Int. Cl.:	C08C

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 PARA PREPARAR UNA COMPOSICION  
POLIMERA"



La presente invención se refiere a nuevas composiciones polímeras que tienen una resistencia al impacto, baja permeabilidad para los gases, y temperaturas de reblandecimiento elevadas, y más particularmente se refiere a composiciones de punto de reblandecimiento elevado, resistentes al impacto, de características de baja deformación que actúan como materiales de barrera para gases y vapores y están constituidas por los componentes esenciales de un monómero, dieno conjugado, un nitrilo olefínicamente insaturado, un éster de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, e indeno, y a un procedimiento para prepararlas.

Los nuevos productos polímeros de la presente invención se preparan por polimerización de una parte principal de un nitrilo olefínicamente insaturado, tal como el acrilonitrilo, y una pequeña parte de un éster de un ácido carboxílico olefínicamente insaturado, tal como el acrilato de metilo, e indeno, en presencia de un polímero con propiedades como el caucho, previamente formado, constituido por un monómero, dieno conjugado, tal como el butadieno. La presente invención constituye una mejora sobre las invenciones descritas en las Patentes de EE.UU. Nos. 3.426.102 y 3.586.737.

Los monómeros dienos conjugados útiles en la presente invención incluyen 1,3-butadieno, isopreno,



cloropreno, bromopreno, cianopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y semejantes. Los más preferidos para los fines de esta invención son el butadieno y el isopreno, debido a que pueden adquirirse con facilidad y a sus excelentes propiedades de copolimerización.

Los nitrilos olefínicamente insaturados útiles en esta invención, son los mononitrilos alfa,beta-olefínicamente insaturados, que tienen la estructura  $\text{CH}_2=\underset{\substack{| \\ \text{R}}}{\text{C}}-\text{CN}$  en

la que R es hidrógeno, un grupo alcohilo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un halógeno. Tales compuestos incluyen acrilonitrilo, alfa-cloroacrilonitrilo, alfa-fluoroacrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y semejantes. El nitrilo olefínicamente insaturado más preferido en la presente invención es el acrilonitrilo.

Los ésteres de ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados útiles en esta invención son, preferiblemente, los ésteres de alcohilo inferior de ácidos carboxílicos alfa,beta-olefínicamente insaturados, y son más preferidos los ésteres que tienen la estructura  $\text{CH}_2=\underset{\substack{| \\ \text{R}_1}}{\text{C}}-\text{COOR}_2$  en la

que  $\text{R}_1$  es hidrógeno, un grupo alcohilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un halógeno, y  $\text{R}_2$  es un grupo alcohilo 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.

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

Las composiciones polímeras de la presente invención pueden ser preparadas mediante cualquiera de las técnicas generales de polimerización conocidas, que incluyen la polimerización en masa, la polimerización en solución y la polimerización en emulsión o suspensión, técnicas mediante la adición por tandas, continua o intermitente de los monómeros y otros componentes. El método preferido es el de polimerización en emulsión. La polimerización se lleva a cabo preferiblemente en un medio acuoso en presencia de un emulgente y de un iniciador de polimerización que genera radicales libres, a una temperatura comprendida entre 0 y 100°C aproximadamente, en ausencia sustancial de oxígeno molecular.

Los polímeros con propiedades como el caucho en la presente invención son homopolímeros de los monómeros die-



5 nos conjugados anteriormente citados, así como copolímeros de estos dienos y otro componente monómero, tal como acrilonitrilo, estireno, acrilato de etilo y sus mezclas, en donde se encuentra presente por lo menos 50% en peso de los monómeros totales del monómero dieno conjugado.

Las composiciones polímeras preferidas incorporadas en esta Memoria son las que resultan de la polimerización de 100 partes en peso de (A) aproximadamente 60 a 90% en peso de un nitrilo por lo menos que tiene la estructura  
10 
$$\text{CH}_2=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{CN}$$

de 10 a 39% en peso de un éster que tiene la estructura  
$$\text{CH}_2=\underset{\text{R}^1}{\text{C}}-\text{COOR}_2$$
  
15 anteriores, y (C) de 1 a 15% en peso de un miembro al menos, seleccionado entre el grupo que consta de indeno y cumarona, en donde los porcentajes dados de (A), (B) y (C) están basados en el peso combinado de (A), (B), y (C), y la cantidad de (B) siempre es igual o mayor que la cantidad de (C), en  
20 presencia de 1 a 40 partes en peso de (D) un polímero con propiedades como el caucho de 50% en peso por lo menos de un monómero dieno conjugado seleccionado del grupo que consta de butadieno e isopreno y hasta 50% en peso de al menos un miembro seleccionado del grupo que consta de estireno,  
25 acrilonitrilo y acrilato de etilo.



Más específicamente, la presente invención puede ser ilustrada en la polimerización de una mezcla de acrilonitrilo, acrilato de metilo e indeno, en presencia de un copolímero de 1,3-butadieno y acrilonitrilo previamente formado, para dar lugar a un producto que tiene una excelente resistencia al impacto, una impermeabilidad a los gases y los vapores excepcionalmente buena, y una 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 10% en peso de indeno.

El copolímero de 1,3-butadieno y acrilonitrilo con propiedades como el caucho, preferido, contiene de preferencia más del 50% en peso de butadieno combinado basado en el peso total de butadieno y acrilonitrilo combinados. Más preferiblemente, el copolímero de butadieno y acrilonitrilo con propiedades como el caucho debe contener de 50 a 90% y, lo más preferible, de 60 a 80% en peso, de butadieno polimerizado.

En la polimerización anterior, se prefiere emplear de 1 a 40 partes aproximadamente, y más preferiblemente de 1 a 20 partes, del polímero diénico con propiedades como el caucho, por cada 100 partes de acrilonitrilo, acrilato de metilo e indeno, combinados. Se ha encontrado en general,



que a medida que la cantidad relativa del polímero diénico con propiedades como el caucho, aumenta en el producto polímero final, la resistencia al impacto aumenta y las propiedades de barrera para gases y vapores disminuyen algo.

5 Se prefiere en general usar la cantidad justamente suficiente del polímero diénico con propiedades como el caucho, para comunicar la resistencia al impacto deseada al producto polímero y retener las propiedades óptimas de barrera para los gases y vapores en el producto polímero.

10 Los nuevos productos polímeros de la presente invención son materiales termoplásticos que se tratan con facilidad, que pueden ser configurados por calor en una amplia variedad de artículos útiles, de cualquiera de los modos convencionales empleados con los materiales polímeros termoplásticos conocidos, tales como por extrusión, molturación, moldeo, estirado, soplado, etc. Los productos polímeros de esta invención tienen una resistencia a los disolventes excelente, y su resistencia al impacto y baja permeabilidad para gases y vapores, les hace útiles en la industria de empaquetado, y son particularmente útiles en la  
15 fabricación de botellas, películas y otros tipos de recipientes para líquidos y sólidos.  
20

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

-2 DIC 1974

Ejemplo 1

A. Se preparó un látex de caucho nitrílico usando los ingredientes y el procedimiento siguientes:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
5	butadieno	70
	acrilonitrilo	30
	escamas de jabón	1,4
	agua	200
10	Daxad 11 <sup>¶</sup>	0,1
	Versene Fe-3 <sup>¶¶</sup>	0,05
	t-dodecil-mercaptano	0,65
	azobisisobutironitrilo	0,4

---

15 <sup>¶</sup> Poli(alcohol-naftalensulfonato sódico) vendido por Dewey and Almy Chemical Company.

<sup>¶¶</sup> Sal sódica de dietanol-glicina, vendida por Dow Chemical Company.

20 La polimerización en emulsión por cargas se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable a 50°C hasta una conversión de > 90%, y se separó el látex resultante de productos volátiles, en vacío, a 33°C durante 2 horas.

25 Una parte del látex de caucho se usó para la polimerización en emulsión siguiente:



	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	acrilonitrilo	75
	acrilato de metilo	20
	indeno	5
5	caucho de butadieno/acrilonitrilo 70/30 (emulsión, base de sólidos)	9
	diocilsulfosuccinato de sodio	0,85
	poli(vinilpirrolidona) <del>XXXX</del>	0,3
	agua	230
10	n-dodecil-mercaptano	0,1
	persulfato potásico	0,06

---

~~XXXX~~  
GAF K-90 vendida por General Aniline and Film Corporation.

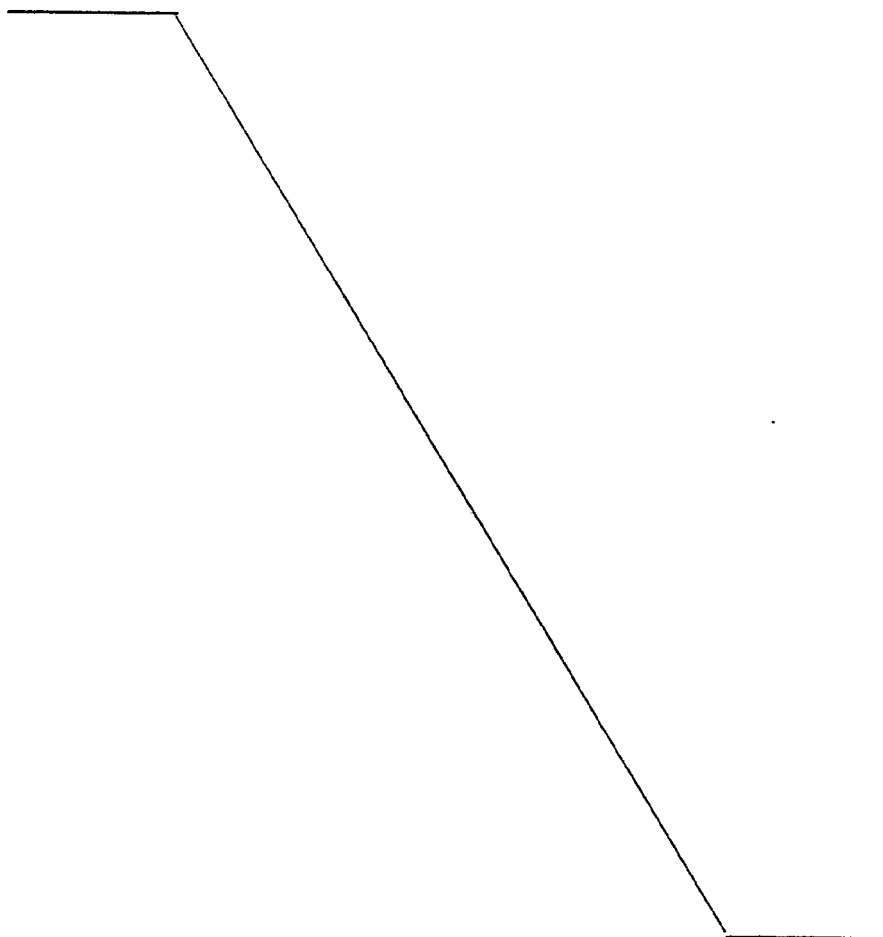
15                    La polimerización se llevó a cabo con agitación constante, en una atmósfera sustancialmente exenta de oxígeno molecular, durante 16 horas a 60°C. El látex resultante se filtró a través de gasa para eliminar los grumos previos, después se recuperó el polímero por coagulación en una solución caliente de sulfato de aluminio, se lavó con agua y se secó en una estufa de vacío. Partiendo del polvo se moldearon por compresión barras y películas transparentes, para efectuar ensayos físicos. Las propiedades están resumidas en la Tabla 1.

20

25                    B. Se siguieron la receta y el procedimiento del



Ejemplo 1A con la excepción de que la proporción de monó-  
meros era 75/25 (acrilonitrilo/acrilato de metilo). Las  
propiedades de este polímero que está fuera de la extensión  
de esta invención están resumidas también en la Tabla 1 en  
5 la que "AN" significa "acrilonitrilo", "AM" significa "acri-  
lato de metilo", "IN" significa "indeno", "TDT" significa  
"temperatura de distorsión térmica ASTM", "TRVA" significa  
"transmisión de vapor de agua", y "TRO" significa "transmi-  
sión de oxígeno".



T A B L A 1

<u>AN</u>	<u>AM</u>	<u>IN</u>	Proporción de TDT (18,6 kg/cm <sup>2</sup> ) monómeros	Resistencia al impacto Izod kgm/cm de entalla	Resistencia a la flexión kg/cm <sup>2</sup>	Módulo de flexión kg/cm <sup>2</sup> x10 <sup>-6</sup>	TRVA (g-0,025 mm) 100 cm <sup>2</sup> /24 horas/atm	TRO (g20,025 mm) 100 cm <sup>2</sup> /24 hrs/atm.
75	20	5	74	0,82	1.054	2,83	0,85	0,06
75	25	69	69	0,56	1.132	3,16	1,02	0,26

23 DIC.





Ejemplo 2

El látex de caucho descrito en el Ejemplo 1A  
fué usado también en la polimerización en emulsión de  
una serie de materiales con contenido de indeno crecien-  
te, preparados según la siguiente receta:

5

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
acrilonitrilo	75
acrilato de metilo	25-15
10 indeno	0-10
caucho de butadieno/acrilonitrilo 70/30	9
GAFAC RE-610 <del>XXXX</del> } agua } pH → 6	3 235
n-dodecil-mercaptano	0,1
15 persulfato de potasio	0,2

---

~~XXXX~~ Una mezcla de  $R-O(CH_2CH_2O)_nPO_3M_2$  y  
 $[R-O(CH_2CH_2O)_n]_2PO_2M$  en donde n es un número  
comprendido entre 1-40, R es un grupo alcoholo  
20 o alcarilo y preferiblemente un grupo nonilfenilo  
y M es hidrógeno, amonio o un metal alcalino, cuya  
composición es vendida por la General Aniline and  
Film Corporation.

25

El procedimiento seguido fué el descrito en



el Ejemplo 1A, con la excepción de que la polimerización se llevó a cabo durante 8 horas. Las propiedades están resumidas en la Tabla 2. En los polímeros anteriormente descritos, los preparados con indeno en la carga de monómeros tenían todos grados de transmisión de vapor de agua y de transmisión de oxígeno más bajos que los preparados sin indeno en la carga de monómeros.

Se encontró que el polímero descrito en la Tabla 2, que fué preparado a partir de 75 partes de acrilonitrilo y 25 partes de acrilato de metilo, tenía una TRVA de 1,07 mientras que se encontró que los polímeros de esta tabla preparados a partir de 75 partes de acrilonitrilo, 20 partes de acrilato de metilo y 5 partes de indeno, y 75 partes de acrilonitrilo, 15 partes de acrilato de metilo y 10 partes de indeno, tenían "TRVA" de 0,87 y 0,67 respectivamente.



T A B L A 2

	<u>Proporción de monómeros</u>			<u>TDT</u> <u>(18,6 kg/cm<sup>2</sup>)</u>
	<u>AN</u>	<u>AM</u>	<u>IN</u>	<u>°C</u>
	75	25		71
	75	24	1	71
5	75	23	2	72
	75	22	3	71
	75	21	4	73
	75	20	5	74
	75	19	6	72
10	75	18	7	74
	75	17	8	76
	75	16	9	80
	75	15	10	79

15

Ejemplo 3

A. Se siguieron la receta y el procedimiento del Ejemplo 2 excepto que se usó un mercaptano diferente. Las proporciones de monómeros y de mercaptano fueron las siguientes: 75/20/5/1,3 (acrilonitrilo/acrilato de metilo/indeno/limoneno-dimercaptano). Las Propiedades están resumidas en la Tabla 3.

20

B. Se siguieron la receta y el procedimiento del Ejemplo 3A, con la excepción de que la proporción de monómeros fué de 75/25 (acrilonitrilo/acrilato de metilo). Las propiedades de este polímero que está fuera

25



de la extensión de la presente invención están resumidas en la Tabla 3.

En este caso, se encontró que la resina A anterior tenía grados de transmisión de vapor y de transmisión de oxígeno mucho más bajos que la resina B.

T A B L A 3

Proporción de monómeros			% de rendimiento de emulsión	TDT (18,6 kg/cm <sup>2</sup> ) °C	TRVA (g-0,025 mm) 100cm <sup>2</sup> /24 hrs./atm.
AN	AM	IN			
75	20	5	97	73	1,05
75	25		90	68	1,35

15

Ejemplo 4

El látex de caucho descrito en el Ejemplo 1A fué usado también en la polimerización en emulsión de una serie de materiales de contenido de indeno creciente, preparados según la siguiente receta:

20

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	Acrilonitrilo	80
	acrilato de metilo	20-10
	indeno	0-20
25	Caucho de butadieno/acrilonitrilo (70/30) (base de sólidos)	9



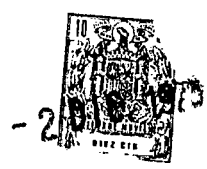
	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	GAFAC RE-610	3
	agua	235
	limoneno-dimercaptano	1,3
5	persulfato de potasio	0,2

El procedimiento seguido fué el descrito en el Ejemplo 1A con excepción de que la polimerización fué efectuada durante 8 horas. Las Propiedades están resumidas en la Tabla 4. En este ejemplo, se encontró que los polímeros preparados a partir de una mezcla de monómeros que contenía indeno tenían grados de transmisión de vapor y de transmisión de oxígeno mucho más bajos que el polímero preparado a partir de la mezcla de monómeros que no contenía indeno.

Se encontró que el primero y el último de los polímeros indicados en la Tabla 4 tenían TRVA de 0,79 y 0,57 respectivamente

T A B L A 4

	<u>Proporción de monómeros</u>			<u>TDT (18,6 kg/cm<sup>2</sup>) °C</u>
	<u>AN</u>	<u>AM</u>	<u>IN</u>	
20	80	20		70
	80	18	2	72
	80	16	4	72
	80	14	6	75
	80	13	7	77
25	80	12	8	78
	80	11	9	80
	80	10	10	81



Ejemplo 5

5 A. Se siguieron la receta y el procedimiento del Ejemplo 2. La proporción de monómeros fué de 80/15/5 (acrilonitrilo/acrilato de metilo/indeno). Las propiedades están resumidas en la Tabla 5.

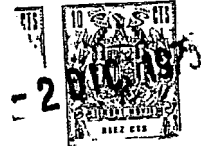
10 B. Se siguieron la receta y el procedimiento del Ejemplo 5A, con la excepción de que la proporción de monómeros fué de 80/20 (acrilonitrilo/acrilato de metilo). Las propiedades de esta resina que está fuera de la extensión de esta invención, están resumidas en la Tabla 5.

15 También se encontró que el Polímero A tenía una resistencia al impacto Izod de 0,0575 kilogrametros por<sup>1</sup> cm de entalla, un grado de transmisión de oxígeno de 0,13 y un grado de transmisión de CO<sub>2</sub> de 0,21 (cc-0,025mm)/atmósfera/100 cm<sup>2</sup>/dia.

T A B L A 5

20	Proporción de monómeros			% de rendimiento de emulsión	TDT (18,6 kg/cm <sup>2</sup> ) 20
	AN	AM	IN		
	80	15	5	94	82
	80	20		97	75

25



Ejemplo 6

Se efectuó una polimerización en emulsión en un calderín de resina, de vidrio, de cuatro bocas, de un litro, usando los ingredientes y el procedimiento siguientes:

5

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	acrilonitrilo	70
	acrilato de metilo	15
	indeno (añadido en tres porciones iguales a una conversión de 0, 29 y 58%)	15
10	caucho de butadieno/acrilonitrilo 70/30	12
	GAFAC RE-610	3
	agua	230
	} pH → 6	
	limoneno-dimercaptano (añadido continuamente hasta una conversión del 22%)	0,5
15	persulfato potásico	0,1
	persulfato potásico (añadido en tres porciones iguales a una conversión de 29, 58 y 67%)	0,15

El calderín de resina se equipó con agitador,  
 20 termómetro, embudo de adición y conductos para nitrógeno.  
 El matraz, con camisa exterior, se calentó mediante circula-  
 ción de agua. La reacción se llevó a cabo durante 10 ho-  
 ras a 60 - 63°C y el látex resultante se filtró a través  
 de gasa. Se recogió el polímero por coagulación en una so-  
 25 lución 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 someterlas a ensayos físicos. Las propiedades se indican en la Tabla 6.

5

T A B L A 6

		<u>Proporción de monómeros</u>			
		<u>AN</u>	<u>AM</u>	<u>IN</u>	
		70	15	15	
10	TDT (18,6 kg/cm <sup>2</sup> )				8200
	Resistencia al impacto Izod				0,094 kilográmetros por cm de entalla
	Resistencia a la flexión				829 kg/cm <sup>2</sup>
	Modulo de flexión				2,22 x 10 <sup>4</sup> kg/cm <sup>2</sup>
15	Dureza Rockwell (Escala M)				47
	TRVA (g-0,025 mm) 100 cm <sup>2</sup> /24 horas/atm.				0,84
	TRO (cc-0,025 mm) 100 cm <sup>2</sup> /24 horas/atm.				0,32
20	Momento de torsión Plasticorder Brabender				1490 gramos.metro

Ejemplo 7

Se preparó una serie de polímeros en emulsión según la receta siguiente:

25



<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
acrilonitrilo	70-60
acrilato de metilo	15-25
indeno	15
5 caucho de butadieno/acrilonitrilo (70/30)	12
GAFAC RE-610	3
agua	230
n-dodecil-mercaptano	0,1
persulfato de potasio	0,2

} pH → 6

10

El procedimiento fué el descrito en el Ejemplo 1A. Las propiedades están resumidas en la Tabla 7. Se encontró que todos los polímeros citados en la Tabla 7 tenían grados excelentes de TRVA y de TRO.

15

T A B L A 7

<u>Proporción de monómeros</u>			<u>% de rendimiento de emulsión Grumos previos</u>		<u>% de AN en el polímero</u>	<u>TDT (18,6 kg/cm<sup>2</sup>) 90</u>	<u>Resistencia al impacto Izod kgm/cm de entalla</u>
<u>AN</u>	<u>AM</u>	<u>IN</u>					
70	15	15	66	~ 0	59	84	0,42
65	20	15	44	~ 0	50	82	0,46
60	25	15	40	~ 0	46	79	0,61



Ejemplo 8

El látex de caucho descrito en el Ejemplo 2A se usó también en la polimerización en emulsión, según la receta siguiente:

5

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
acrilonitrilo	75
acrilato de metilo	20
indeno	5
10 caucho de butadieno/acrilonitrilo (70/30)	9
GAFAC RE-610	1,5
Agua	230
limoneno-dimercaptano	0,8
persulfato de potasio	0,09

15

La polimerización se llevó a cabo cargando látices de caucho de acrilonitrilo-acrilato de metilo-indeno y 0,3 partes de limoneno-dimercaptano en un reactor lleno anticipadamente con el emulgente y agua. Después de purgar a fondo con nitrógeno, el reactor se calentó agitando a 20 60°C y se inició con 0,06 partes de persulfato potásico. 3,5 horas después de la iniciación se cargaron en el reactor una porción adicional de 0,03 partes de persulfato de 25 potasio, 0,3 partes de limoneno-dimercaptano y 5 horas después de la iniciación una porción adicional de 0,2 partes



-25-

de limoneno-dimercaptano. La polimerización se detuvo 6 horas después de la iniciación y el producto se coaguló con solución de sulfato de aluminio (2 partes) caliente (70 - 75°C), se lavó con agua caliente, y se secó en una estufa de vacío. El rendimiento fué de 80%. Esta resina dió las propiedades siguientes:

	Temperatura de distorsión térmica (18,6 kg/cm <sup>2</sup> )	76°C
10	Resistencia a la flexión	1,11x10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup>
	Módulo de flexión	3,42x10 <sup>4</sup> "
	Impacto Izod	0,066 ~ 0,128 kgm por cm de entalla.
15	Momento de torsión Brabender (230°C, 35 rpm, muestra de 50 gramos)	1450-1550 gramos.metro

Se encontró que este polímero tenía grados excelentes (bajos) de TRVA y de TRO, y al moldear era transparente e incoloro.

20

#### Ejemplo 9

El látex de caucho descrito en el Ejemplo 1A se usó también en la polimerización en emulsión según la receta siguiente:

25



	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	acrilonitrilo	75
	acrilato de metilo	15
	indeno	10
5	caucho de butadieno/acrilonitrilo (70/30)	9
	GAFAC RE-610	2,25
	agua	225
	} pH → 6	
10	limoneno-dimercaptano	0,6
	persulfato de potasio	0,15

La polimerización se llevó a cabo cargando  
acrilonitrilo, acrilato de metilo, 5 partes de indeno y 0,3  
15 partes de limoneno-dimercaptano en un reactor lleno con el  
emulgente y agua. Después de ser purgado a fondo con nitró-  
geno, el reactor fué calentado con agitación a 60°C, y se  
inició con 0,06 partes de persulfato potásico. 4,5 horas  
después de la iniciación se cargaron al reactor una por-  
20 ción adicional de 5 partes de indeno, 0,04 partes de per-  
sulfato de potasio, 0,3 partes de limoneno-dimercaptano,  
y 6 horas después de la iniciación una porción adicional  
de 0,05 partes de persulfato de potasio. La polimerización  
se detuvo 7 horas después de la iniciación y se coaguló el  
25 producto con solución de sulfato de aluminio (2 partes) ca-



liente (75 a 80°C), se lavó con agua caliente y se secó en una estufa de vacío. El rendimiento fué de 88%. Esta resina tenía las propiedades siguientes:

5	Temperatura de distorsión térmica (18,6 kg/cm <sup>2</sup> )	81-83°C
	Resistencia a la flexión	1,05 - 1,08x10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup>
	Módulo de flexión	2,71 - 2,81 x 10 <sup>4</sup> kg/cm <sup>2</sup>
10	Impacto Izod	0,06~0,07 kgm/cm de entalla
	Momento de torsión Brabender (230°C, 35 rpm, muestra de 50 gramos)	1400-1450 gramos metro

15 Se encontró que esta resina tenía grados excelentes de TRVA y TRO.

#### Ejemplo 10

20 El látex de caucho descrito en el Ejemplo 2A se usó también en la polimerización en emulsión según la siguiente receta:

25

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	acrilonitrilo	75
	acrilato de metilo	10
	indeno	15
5	caucho de butadieno/acrilonitrilo (t0/30)	12
	GAFAC RE-610	2,25
	} pH → 6	
	agua	225
	limoneno-dimercaptano	0,5
10	persulfato potásico	0,18

La polimerización se llevó a cabo cargando 40 partes de acrílonitrilo, 10 partes de acrilato de metilo, y 0,05 partes de limoneno-dimercaptano, en un reactor lleno con el emulgente y el agua. Después de purgar a fondo con nitrógeno, el reactor se calentó con agitación a 60°C y se inició con 0,06 partes de persulfato de potasio. Después de 30 minutos se bombeó al reactor a lo largo de un periodo de 6 horas, una alimentación de comonomeros, constituida por 35 partes de acrílonitrilo, 15 partes de indeno y 0,45 partes de limoneno-dimercaptano. Se efectuaron cargas adicionales al reactor de persulfato de potasio a las 3 horas (0,04 partes), 5 horas (0,05 partes), y 6,5 horas (0,03 partes) después de la iniciación.

25 La polimerización se detuvo 9 horas después



de la iniciación y el producto se coaguló con solución de sulfato de aluminio (2 partes) caliente (80 a 90°C), se lavó con agua caliente y se secó en una estufa de vacío. El rendimiento fué de 81,5%. Se encontró que esta resina tenía las siguientes propiedades:

5	Temperatura de distorsión térmica (18,6 kg/cm <sup>2</sup> )	87°C
	Resistencia a la flexión	1,00x 10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup>
	Módulo de flexión	2,70x 10 <sup>4</sup> kg/cm <sup>2</sup>
10	Impacto Izod	0,034 ~ 0,048 kg/cm de entalla
	Momento de torsión Brabender (230°C, 35 rpm, muestra de 50 gramos)	1250-1300 gramos metro

Se encontró que la resina era de una barrera excelente contra gases y vapores.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 9 de Diciembre de 1974, bajo el No. 531.185, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

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.- Un procedimiento para preparar una composición polimera, que comprende las operaciones de polimerizar en una emulsión acuosa en presencia de un iniciador de radicales libres y en ausencia sustancial de oxígeno molecular, a una temperatura dentro del intervalo de 0 a 100°C, con agitación continua y durante un periodo de tiempo comprendido entre aproximadamente 3 y 15 24 horas, 100 partes en peso de (A) de 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 es hidrógeno, un grupo 20 alcoholo inferior de 1 a 4 átomos de carbono o un halógeno, (B) de 10 a 39% en peso aproximadamente de un éster que tiene la estructura  $\text{CH}_2=\underset{\text{R}_1}{\text{C}}-\text{COOR}_2$  en la que R<sub>1</sub> es hidrógeno, un grupo alcoholo que tiene de 1 a 4 átomos de car-

25



bono o un halógeno, y  $R_2$  es un grupo alcoholilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, y (C) de 1 a 15% en peso aproximadamente de al menos un miembro seleccionado del grupo que consta de indeno y cumarona, en donde los porcentajes dados de (A), (B) y (C) se basan en el peso combinado de (A), (B) y (C), y la cantidad de (B) es siempre igual o mayor que la cantidad de (C), en presencia de 1 a 40 partes en peso de (D) un polímero con propiedades como el caucho de al menos 50% en peso de un monómero dieno conjugado seleccionado del grupo que consta de butadieno e isopreno y hasta 50% en peso de al menos un miembro seleccionado del grupo que consta de estireno, acrilonitrilo y acrilato de etilo; y recoger el producto de resina polímera por coagulación con una solución acuosa de electrolito, lavándose luego el polímero con agua y secándose en una estufa de vacío.

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

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

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

5a.- Un procedimiento según la reivindicación 4a, en el que (D) es un copolímero de butadieno y acrilonitrilo.



6a.- Un procedimiento para preparar una  
composición polímera.

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

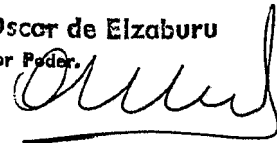
5

Esta Memoria consta de veintinueve ho-  
jas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14. ABR. 1977

10

P.A. Oscar de Elzaburu  
Por Poder.



15

20

25

8.4.77

JMM/.

