



(10) ES (11) 455733 (10) A 1  
(21) (22) FECHA DE PRESENTACION  
8.2.77

P.- 65.006

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
657.867	13.2.76	EE.UU.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION POLIMERA DE NITRILOS OLEFINICOS Y CAUCHOS DIENICOS"		
(71) SOLICITANTE (S)		
THE STANDARD OIL COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Midland Building, Cleveland, Ohio 44115, Estados Unidos de América		
(72) INVENTOR (ES)		
Walid Youssef Aziz, Lawrence Ernest Ball y George Su-Hsiang Li		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 El presente invento se refiere a nuevas composi-  
ciones polímeras que tienen buena resistencia al impacto,  
baja permeabilidad a los gases, y temperaturas de reblande-  
5 cimiento altas, y más particularmente se refiere a composi-  
ciones resistentes al impacto, de alto reblandecimiento, de  
bajas características de plastodeformación que funcionan co-  
mo materiales barreras para gases y vapores y están compues-  
tos de los componentes esenciales de un monómero diénico con  
jugado, un nitrilo olefínicamente insaturado, una alfa-olefi-  
10 na e indeno, y a un procedimiento para prepararlas.

Los nuevos productos polímeros del presente inven-  
to se preparan polimerizando una parte principal de un nitrilo  
olefínicamente insaturado, tal como acrilonitrilo, y una  
parte menor de una alfa-olefina, tal como isobutileno, e in-  
15 deno, en presencia de un polímero de caucho preformado com-  
puesto de un monómero diénico conjugado, tal como butadieno.

Los monómeros diénicos conjugados útiles en el  
presente invento incluyen butadieno-1,3, isopreno, cloropre-  
no, bromopreno, cianopreno, 2,3-dimetil-butadieno-1,3 y si-  
20 milares. Los más preferidos para el fin de este invento son  
el butadieno y el isopreno debido a su fácil disponibilidad  
y sus excelentes propiedades de copolimerización.

Los nitrilos olefínicamente insaturados útiles en  
este invento son los mononitrilos olefínicamente insaturados  
en las posiciones alfa, beta que tienen la estructura

25 
$$\text{CH}_2=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{CN},$$
 en la que R es hidrógeno, un grupo alcoholo infe-

rior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un halógeno. Di-  
chos compuestos incluyen acrilonitrilo, alfa-cloroacriloni-  
trilo, alfa-fluoroacrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacriloni-  
30 trilo y similares. El nitrilo olefínicamente insaturado

1 más preferido en el presente invento es acrilonitrilo.

Las alfa-olefinas útiles en el presente invento son aquellas que tienen al menos 4 y como mucho 10 átomos de

5 carbono, teniendo la estructura  $\text{CH}_2 = \begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}'' \end{array}$  en la que R' y R''

son grupos alcoholilo que tienen de 1 a 7 átomos de carbono, y más específicamente isobutileno, 2-metil-buteno-1, 2-metil-penteno-1, 2-metil-hexeno-1, 2-metil-hepteno-1, 2-metil-10 -octeno-1, 2-etil-buteno-1, 2-propil-penteno-1, y similares. El más preferido es el isobutileno.

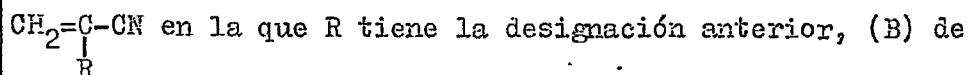
El indeno (1-H-indeno) y la cumarona (2,3-benzofurano) y sus mezclas son útiles como monómeros en el presente invento. El más preferido es el indeno.

15 Las composiciones polímeros del presente invento pueden prepararse por cualquiera de las técnicas generales conocidas de polimerización, incluyendo la polimerización en masa, la polimerización en solución, y las técnicas de polimerización en emulsión o suspensión por adición en discontinuo, en continuo o intermitente de los monómeros y otros componentes. El método preferido es la polimerización en emulsión. La polimerización se lleva a cabo preferiblemente en un medio acuoso en presencia de un emulsificador y un iniciador de polimerización que genera radicales libres a una temperatura de aproximadamente 0 a 100°C en ausencia sustancial de oxígeno.

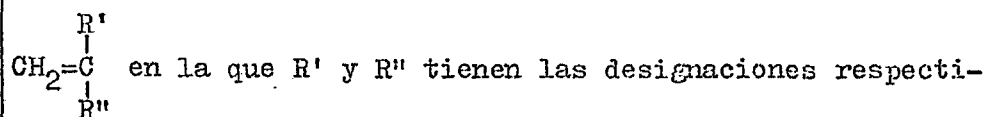
25 Los polímeros cauchoides en el presente invento son homopolímeros de los monómeros diénicos conjugados antes mencionados así como copolímeros de estos dienos y otros monómeros tales como acrilonitrilo, estireno y acrilato de 30

1 etilo, en los que hay presentes al menos 50% en peso de los monómeros totales del monómero diénico conjugado.

Las composiciones polímeras preferidas realizadas en la presente memoria son las que resultan de la polimerización de 100 partes en peso de (A) aproximadamente 60 a 90% en peso de al menos un nitrilo que tiene la estructura



10 a 30% en peso de una alfa-olefina que tiene la estructura



15 vas anteriores, y (C) de 1 a 20% en peso de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en indeno y cumarina, en el que los porcentajes dados de (A), (B) y (C) se basan en el peso combinado de (A), (B) y (C), en presencia de 1 a 40 partes en peso de (D) un polímero cauchoide de al menos 50% en peso de un monómero diénico conjugado seleccionado del grupo que consiste en butadieno e isopreno y hasta 20 50% en peso de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en estireno, acrilonitrilo y acrilato de etilo.

Más específicamente, el presente invento puede estar ilustrado en la polimerización de una mezcla de acrilonitrilo, isobutileno e indeno en presencia de un copolímero preformado de butadieno-1,3 y acrilonitrilo para producir un producto que tiene excelente resistencia al impacto, excepcionalmente buena impermeabilidad a los gases y vapores y una temperatura de distorsión por calor según ASTM mejorada.

30 Preferiblemente, el componente monómero de acrilato-

1 nitrilo-isobutileno-indeno debe contener de 70 a 90% en peso  
de acrilonitrilo, 10 a 30% en peso de isobutileno y 1 a 10%  
en peso de indeno.

5 El copolímero cauchoide preferido de butadieno-1,3  
contiene más del 50% en peso de butadieno combinado basado  
en el peso total del butadieno combinado y otro monómero.  
Más preferiblemente, el copolímero cauchoide de butadieno y  
acrilonitrilo debe contener de 60 a 80% en peso de butadie-  
no polimerizado y 20 a 40% en peso de acrilonitrilo polime-  
10 rizado.

En la polimerización anterior, se prefiere emplear  
desde aproximadamente 1 a 40, y más preferiblemente 1 a 20,  
partes en peso del polímero diénico cauchoide por cada 100  
partes en peso del acrilonitrilo-isobutileno e indeno. Ge-  
15 neralmente se ha encontrado que a medida que se aumenta la  
cantidad relativa del polímero diénico cauchoide en el pro-  
ducto polímero final, aumenta la resistencia al impacto y  
disminuyen algo las propiedades de barrera para los gases y  
vapores. Por tanto, se prefiere emplear generalmente justo  
20 lo suficiente del polímero diénico cauchoide para impartir  
la resistencia al impacto deseada al producto polímero y  
retener las propiedades óptimas de barrera para los gases y  
vapores en el producto polímero.

25 Los nuevos productos polímeros del presente inven-  
to son materiales termoplásticos fácilmente tratados que  
pueden termoconformarse en una amplia variedad de artículos  
útiles en cualquiera de los modos convencionales empleados  
con los materiales polímeros termoplásticos conocidos, tal  
como por extrusión, molienda, moldeado, estirado, soplado,  
30 etc. Los productos polímeros de este invento tienen exceler-

1 te resistencia a los disolventes, y su resistencia al impac-  
to (Izod con entalladura por encima de 0,26 julios por cen-  
tímetro de entalladura) y baja permeabilidad a los gases y  
5 vapores los hacen útiles en la industria del envasado, y son  
particularmente útiles en la fabricación de botellas, pelí-  
cula, y otros tipos de recipientes para líquidos y sólidos.

En los ejemplos ilustrativos siguientes, las can-  
tidades de ingredientes están expresadas en partes en peso  
a menos que se indique otra cosa.

10 Ejemplo 1

A. Se preparó un látex de caucho de nitrilo em-  
pleando los ingredientes y procedimientos siguientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
Butadieno	75
15 Acrilonitrilo	25
Escamas de jabón	1,4
Agua	200
Daxad 11*	0,1
Versene Fe-3**	0,05
20 t-dodecil-mercaptano	0,65
<u>Azobisisobutironitrilo</u>	<u>0,4</u>

\* polialcohol-naftalen-sulfonato de sodio  
vendido por Dewey y Almy Chemical Company.

\*\* Sal de sodio de dietanol-glicina vendida  
25 por Dow Chemical Company.

Se llevó a cabo la polimerización en emulsión en  
discontinuo a 50°C a una conversión del 91%.

B. Se preparó un polímero a partir de los ingre-  
dientes siguientes:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
1	Acrilonitrilo	70
	Isobutileno	20
	Indeno	10
5	Látex cauchoide (A de este ejemplo) en base de sólidos	15
	Agua	250
	Persulfato de potasio	0,3
10	Gafac RE-610 *	3
	<u>t-dodecil-mercaptano</u>	<u>0,0375</u>

\*Una mezcla de  $R-O-(CH_2CH_2O)_nPO_3M_2$  y  $\sqrt{R-O-(CH_2CH_2O)_n}PO_2M$  en la que n es un número de 1 a 40, R es un grupo alcoholilo o alcarilo y preferiblemente un grupo monilfenilo, y M es hidrógeno, amoníaco o un metal alcalino, cuya composición es vendida por GAF Corporation.

La mezcla anterior se ajustó a pH 6,8 y la reacción de polimerización se llevó a cabo a 60°C en ausencia sustancial de oxígeno molecular. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente 20 horas, la resina se aisló del látex por coagulación con una solución caliente de alumbre en agua. La resina coagulada se lavó con metanol y se secó a vacío a 40°C durante 48 horas. Las barras y hojas de ensayo se moldearon a partir de la resina seca y se encontró que tenían las propiedades siguientes:

30	Temperatura de distorsión por calor (ASTM D-64A, 18 kg/cm <sup>2</sup> )	79°C
----	---	------

1	Resistencia a la flexión (ASTM D-790)	$0,46 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$
	Módulo de flexión (ASTM D-790)	$0,15 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$
5	Resistencia a la tracción (ASTM D-638)	$0,35 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$
	Resistencia al impacto Izod con entalladura (ASTM D-256)	3,9 julios por centí- metro de entalladura.

La resina seca tenía un par de orden plástico  
 10 Brabender de 1800 metros-gramo a 235°C después de aproxima-  
 damente 15 minutos. Se encontró que una película de esta re-  
 sina tiene una velocidad de transmisión de vapor de agua de  
 3,5 gramos-25,4 micras/645 centímetros<sup>2</sup>/24 horas/atmósfera  
 a una humedad relativa del 90%, 3,9 a una humedad relativa  
 15 del 100% y una velocidad de transmisión de oxígeno de 2,0  
 cc-25,4 micras/645 centímetros<sup>2</sup>/24 horas/atmósfera.

#### Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1A y 1B  
 20 excepto que se emplearon 10 partes del caucho en lugar de  
 las 15 partes empleadas en el Ejemplo 1B. Se encontró que  
 la resina resultante tenía las propiedades siguientes:

	Temperatura de distorsión por calor (ASTM D-64 A, 18 kg/cm <sup>2</sup> )	81°C
25	Resistencia a la flexión (ASTM D-790)	$0,86 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$
	Módulo de flexión (ASTM D-790)	$0,25 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$
	Resistencia a la tracción (ASTM D-638)	$0,60 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$
30	Resistencia al impacto Izod con entalladura (ASTM D-256)	0,4 julios por centí- metro de entalladura.

1 Se encontró que una película de la resina tenía  
 una velocidad de transmisión de vapor de agua de 3,9 gra-  
 mos-25,4 micras/645 centímetros<sup>2</sup>/24 horas/atmósfera a una  
 humedad relativa del 90%, 4,3 a una humedad relativa del  
 5 100% y una velocidad de transmisión de oxígeno de 1,83  
 cc-25,4 micras/645 centímetros<sup>2</sup>/24 horas/atmósfera.

### Ejemplo 3

Se preparó un polímero a partir de los ingredien-  
 tes siguientes:

10	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
	Acrilonitrilo	70
	Isobutileno	25
	Indeno	5
15	Látex de caucho A del Ejemplo 1 (base de sólidos)	15
	Agua	250
	Persulfato de potasio	0,3
	Gafac RE-610	3
20	t-dodecil-mercaptano	0,0375

Se llevó a cabo la polimerización y la resina se  
 recuperó como se ha descrito en el Ejemplo 1B. Se encontró  
 que la resina resultante tenía las propiedades siguientes:

25	Temperatura de distorsión por calor (ASTM D-64A, 18 kg/cm <sup>2</sup> )	76°C
	Resistencia a la flexión (ASTM D-790)	0,47 x 10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup>
	Módulo de flexión (ASTM D-790)	0,15 x 10 <sup>5</sup> kg/cm <sup>2</sup>
30	Resistencia a la tracción (ASTM D-638)	0,37 x 10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup>

1	Resistencia al impacto Izod con entalladura (ASTM D-256)	3,1 julios por centímetro de entalladura.
5	Velocidad de transmisión de oxígeno	5,0 cc-25,4 micras/ 645 centímetros <sup>2</sup> /24 horas/atmósfera.

Ejemplo 4

Se preparó un polímero a partir de los ingredientes siguientes:

10	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	Acrilonitrilo	70
	Isobutileno	10
	Indeno	20
15	Látex de caucho A del Ejemplo 1 (base de sólidos)	15
	Agua	250
	Persulfato de potasio	0,3
	Gafac RE-610	3
20	t-dodecil-mercaptano	0,0375

Se llevó a cabo la polimerización y la resina resultante se recuperó como se ha descrito en el Ejemplo 1B. Se encontró que la resina tenía propiedades siguientes:

25	Temperatura de distorsión por calor (ASTM D-64A, 18 kg/cm <sup>2</sup> )	98°C
	Resistencia a la flexión (ASTM D-790)	0,59 x 10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup>
	Módulo de flexión (ASTM D-790)	0,18 x 10 <sup>5</sup> kg/cm <sup>2</sup>
30	Resistencia a la tracción (ASTM D-638)	0,41 x 10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup>

1 Resistencia al impacto Izod  
con entalladura  
(ASTM D-256) 3,4 julios por centí-  
metro de entalladura

Ejemplo 5

5 Se preparó un polímero a partir de los ingredien-  
tes siguientes:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	Acrilonitrilo	70
	Isobutileno	15
10	Indeno	15
	Látex de caucho A del Ejemplo 1 (base de sólidos)	15
	Agua	250
	Persulfato de potasio	0,3
15	Gafac RE-610	3
	t-dodecil-mercaptano	0,0375

Se llevó a cabo la polimerización y la resina  
resultante se recuperó como se ha descrito en el Ejemplo  
1B. Se encontró que la resina tenía las propiedades siguien-  
tes:

	Temperatura de distorsión por calor (ASTM D-64A, 18 kg/cm <sup>2</sup> )	88°C
25	Resistencia a la flexión (ASTM D-790)	0,83 x 10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup>
	Módulo de flexión (ASTM D-790)	0,26 x 10 <sup>5</sup> kg/cm <sup>2</sup>
	Resistencia a la tracción (ASTM D-638)	0,60 x 10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup>
30	Resistencia al impacto Izod con entalladura (ASTM D-256)	0,6 julios por centí- metro de entalladura.

Ejemplo 6

Se preparó un polímero que está fuera del alcance del presente invento por copolimerización de acrilonitrilo e isobutileno en presencia de un látex de caucho empleando los ingredientes siguientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
Acrilonitrilo	80
Isobutileno	20
Látex de caucho A del Ejemplo 1 (bases de sólidos)	15
Agua	250
Persulfato de potasio	0,3
Gafac RE-610	3
t-dodecil-mercaptano	0,0375

Se siguieron los procedimientos de polimerización y tratamiento del Ejemplo 1B. Se encontró que la resina resultante tenía las propiedades siguientes:

Temperatura de distorsión por calor (ASTM D-64A, 18 kg/cm <sup>2</sup> )	68°C
Resistencia a la flexión (ASTM D-790)	0,59 x 10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup>
Módulo de flexión (ASTM D-790)	0,18 x 10 <sup>5</sup> kg/cm <sup>2</sup>
Resistencia al impacto Izod con entalladura (ASTM D-256)	8,0 julios por centímetro de entalladura.

Se encontró que una película de esta resina tenía una velocidad de transmisión de vapor de agua de 4,6 gramos-25,4 micras/645 centímetros<sup>2</sup>/24 horas/atmósfera a una humedad relativa del 90% y 5,1 a una humedad relativa

1 del 100%.

Ejemplo 7

5 Se preparó otro polímero que está fuera del alcance de este invento por copolimerización de acrilonitrilo, isobutileno e indeno sin látex de caucho empleando los ingredientes siguientes:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	Acrilonitrilo	70
	Isobutileno	20
10	Indeno	10
	Agua	250
	Persulfato de potasio	0,3
	Gafac RE-610	3
	t-dodecil-mercaptano	0,0375

15 Se repitieron los procedimientos de polimerización y tratamiento de resina del Ejemplo 1B proporcionando una resina que tiene las propiedades siguientes:

	Temperatura de distorsión por calor (ASTM D-64A, 18 kg/cm <sup>2</sup> )	83°C.
20	Resistencia a la flexión (ASTM D-790)	1,33 x 10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup>
	Módulo de flexión (ASTM D-790)	0,36 x 10 <sup>5</sup> kg/cm <sup>2</sup>
	Resistencia a la tracción (ASTM D-638)	0,87 x 10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup>
25	Resistencia al impacto Izod con entalladura (ASTM D-256)	0,1 julios por centímetro de entalladura.

30

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:

1.ª.- Procedimiento para preparar una composición polimérica de nitrilos olefínicos y cauchos diénicos que comprende polimerizar en emulsión acuosa en presencia de un iniciador de radicales libres y en ausencia sustancial de oxígeno molecular, 100 partes en peso de (A) de aproximadamente 60 a 90% en peso 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 al-

cohilo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un halógeno, (B) de 10 a 30% en peso de una alfa-olefina que

tiene la estructura  $\text{CH}_2=\underset{\text{R}''}{\overset{\text{R}'}{\text{C}}}$  en la que R' y R'' son grupos al-

cohilo que tienen de 1 a 7 átomos de carbono, y (C) de 1 a 20% en peso de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en indeno y cumarona; en el que los porcentajes dados de (A), (B) y (C) están basados en el peso combinado de (A), (B) y (C) en presencia de (D) un polímero cauchoide de al menos 50% en peso de un monómero diénico

1 conjugado seleccionado del grupo que consiste en butadieno  
e isopreno y hasta 50% en peso de al menos un miembro selec-  
cionado del grupo que consiste en estireno, acrilonitrilo,  
5 y acrilato de etilo, y recuperar el producto de resina polí-  
mero.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en  
el que el nitrilo es acrilonitrilo.

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en  
el que la alfa-olefina es isobutileno.

10 4ª.- El procedimiento de la reivindicación 3ª, en  
el (C) es indeno.

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

15 6ª.- Procedimiento para preparar una composición  
polimera de nitrilos olefínicos y cauchos diénicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de QUINCE hojas escritas a  
máquina por una sola cara.

20

Madrid, 08.FEB.1977

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder,

25

30

VAL.-