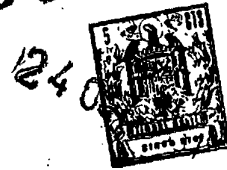


PATENTE DE INTRODUCCION

SC. 1745 - Azonitriles sulfonés.

271455



Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de obtención de azonitrilos sulfonados "

Solicitante: SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC, entidad francesa, residente en 21 rue Jean-Goujon, PARIS, Francia.

Este invento se refiere a nuevos azonitrilos y a su empleo como catalizadores de polimerización.

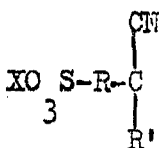
Estos nuevos azonitrilos se caracterizan por la presencia de grupos sulfónicos, y se ajustan a la fórmula general.

271455



acción simultánea de hidrazina y de ácido cianhídrico sobre una cetona-sulfonato. Se oxida después el hidrazo-derivado obtenido, para transformarlo en derivados azoi-co.

- 5. Los ácidos azonitrilosulfónicos son excelentes catalizadores de polimerización de compuestos etilénicos negativamente sustituidos. A causa del hecho de la solubilidad de sus sales sódicas en el agua, pueden utilizarse en esta forma en solución acuosa, para la polimerización en medio acuoso de monómeros disueltos o emulsionador en el agua. Durante la polimerización, los ácidos azonitrilosulfónicos se descomponen en radicales del tipo



que se fijan en las cadenas de los monómeros en crecimiento, introduciendo grupos sulfónicos en los polímeros.

- 15. Se ha comprobado el hecho completamente sorprendente de que la presencia de estos grupos sulfónicos en el polímero, en cantidades excesivamente reducidas, -un grupo sulfónico para de 300 a 1.000 o más unidades de cadenas de monómeros-, comunica a los polímeros una afinidad tintórea notable con respecto a los colorantes básicos.

Los ejemplos 1 a 3 siguientes aclaran la preparación de los productos de acuerdo con este invento.

EJEMPLO - 1 Azo-bis(X -metilbutironitrilosulfonato de sodio)

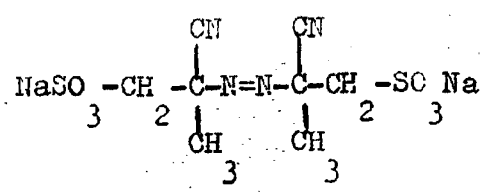
25.

271455



posar una noche y luego se evapora a sequedad. El residuo se extrae con alcohol hirviendo. Se obtienen 117 g de acetona-2 sulfonato de sodio. Esta sal se trata inmediatamente como en el ejemplo 1, con sulfato de hidrazina y cianuro sódico, y luego se oxida mediante cloro a la forma de azobis (isobutironitrilo-sulfonato de sodio).

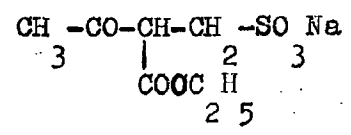
5.



EJEMPLO - 3. Preparación del azo-bis (γ-metil-β-etoxi: carbonilbutironitrilo-sulfonato de sodio).

Se procede como en el ejemplo 1, sustituyendo el butanona-3-sulfonato de sodio, por el etoxicarbonilo-2-butanona-3-sulfonato de sodio.

10.



preparado de acuerdo con Raschig y Prahl. Ann. 448, 302 (1926).

Se obtiene el azo-bis (γ-metil-β-etoxicarbonilbutironitrilo-sulfonato de sodio).

15.

Los ejemplos 4 y 5 siguientes indican el empleo de los compuestos de acuerdo con este invento como catalizadores de polimerización, las partes son ponderales.

20.

EJEMPLO - 4. Polimerización del acrilonitrilo con el azo-bis (γ-metilbutironitrilo-sulfonato de sodio).

En un matraz se carga 25 partes de acrilonitrilo, 425 partes de agua saturada de gas carbónico y

27 455



- 1,25 partes (5%) de catalizador. Se calienta en atmósfera de gas carbónico, a 78-80° durante 2 horas. Se filtra el producto de la reacción, se le lava con agua destilada y se le seca en estufa a 60°. Se obtiene, con un rendimiento de 76%, un poliacrilonitrilo que tiene una viscosidad específica de 0,31 en solución al 0,2% en la dimetilformamida. El poliacrilonitrilo, contiene 0,2% de azufre, lo cual corresponde a un grupo γ -metilbutironitrilo-sulfónico, para 300 unidades de acrilonitrilo.
- 5.
10. Si se emplea el 2% de catalizador en lugar del 5%, se obtiene, de 78 a 80° y con el mismo rendimiento, un poliacrilonitrilo que posee una viscosidad específica de 0,89.
15. Sustituyendo el agua saturada de gas carbónico por agua adicionada de ácido sulfúrico de tal modo que se obtenga un pH de 3-4, se obtiene a 80° y con un rendimiento de 92%, un poliacrilonitrilo de viscosidad específica 1,73.
20. Si se polimeriza a 55°, en lugar de 80°, con 5% de catalizador de pH 3-4, se obtiene, con un rendimiento del 84%, un poliacrilonitrilo de viscosidad específica 4,60. Sustituyendo el azo-bis(γ -metilbutironitrilo-sulfonato de sodio) por el azo-bis (isobutironitrilo-sulfonato de sodio) o el azo-bis (α -metil-etoxicarbonil-butironitrilo-sulfonato sódico) se obtienen resultados análogos.
- 25.
30. Con distintas muestras de poliacrilonitrilo, se han preparado películas que se han tratado con un baño de tefido 50 c.c. por gramo de película. La composición del baño, es la siguiente:



14 mg de verde sólido O, colorante básico;
Schultz, Farbstofftabellen nº 754; Colour Index nº
42.000:

5. 0,15 g de acetato de sodio anhidro.
1 c.c. de ácido acético glacial
1 c.c. de agente de mojadura.
por litro de agua.

10. El baño se eleva a 100° durante una hora. Las
muestras teñidas se lavan inmediatamente con agua fría
y se secan.

15. Mientras que la muestra testigo preparada por
polimerización de acrilonitrilo con el azo-bis-isobuti-
ronitrilo no sulfonado solo presenta un ligero tinte ver-
de pálido, las muestras preparadas con el azo-bis(4 -metil-
butironitrilo-sulfonato de sodio) se colorean en verde
oscuro y el matiz es tanto más pronunciado cuando más
débil es la viscosidad específica, o sea que el número
de grupos terminales sulfonados es mayor por número de
unidades de acrilonitrilo.

20. EJEMPLO - 5, Polimerización de la acrilamida.

25. Se llevan a cabo polimerizaciones de acrilamida
en soluciones al 10% en el agua con 5% (con respecto al
monómero) de azo-bis (4 -metilbutironitrilo-sulfonato de
sodio) a 50° durante 3 horas. Se obtiene una conversión
completa del monómero y se recogen 10,5 g de polímero cuya
solución al 0,1% en el agua presenta una viscosidad es-
pecífica a 0,429.



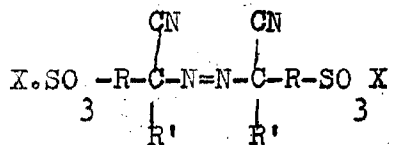
271455

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

- 5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamenta, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de introducción por 10 años en España: " PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE AZONITRILOS SULFONADOS"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento de obtención de azonitri- los sulfonados, caracterizado porque estos se ajustan a la formula general:



- 15. en la que R representa un radical hidrocarburado, eventualmente sustituido por un grupo alcoxicarbonilo, R' un radical hidrocarburado, y X un átomo de hidrógeno o un metal alcalino.

- 20. 2ª.- " Procedimiento de obtención de azonitri- los sulfonados," tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 OCT. 1961
 SOCIETE DES USINES CHIMIQUES
 RHONE-POULENC.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. P.