

PATENTE DE INTRODUCCION
=====

SC. 1903 - Copolymères
acryliques - acide vinyl-
4 benzène phosphorique.
=====

271456²⁴00



Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de obtención de nuevos copolímeros
de 'acrilonitrilo"

=====

Solicitante:

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

=====

Este invento se refiere a nuevos copolí-
meros de acrilonitrilo, que ofrecen una excelente
afinidad tintorial para los colorantes básicos.

Los copolímeros de acuerdo con este inven-
5. to, se obtienen por polimerización del acrilonitri-



lo con el ácido 4-vinil-benceno fosfónico o su sal hemipotásica. Los hilos y películas obtenidos partiendo de estos copolímeros, tienen una notable afinidad tintorial con respecto a los colorantes básicos.

5.

El ácido 4-vinil-benceno fosfónico es un compuesto conocido descrito por R.H. Wiley y W. A. Trinler (J.of Polym. Sci.vol. 42, paginas 113-117 enero 1960).

10.

La copolimerización se realiza de modo conocido, con preferencia en medio acuoso en el que sean solubles el ácido 4-vinil-benceno fosfónico o su sal hemipotásica. Se disuelve en este

15.

medio la mezcla de comonomero, se añade un catalizador clásico de polimerización por ejemplo un sistema redox tal como la asociación: bisulfito de ^{persulfato} sodio/clorato o/de potasio, eventualmente adicionado de iones ferrosos, y se mantiene a la temperatura ambiente o ligeramente superior, por ejemplo 30 a 50°

20.

durante algunas horas, en atmosfera inerte. El polímero que precipita, se lava con agua hirviendo para eliminar las trazas residuales de catalizador, y los monómeros que no hayan reaccionado, luego se seca a la estufa, a 60°C en vacío.

25.

En los copolímeros de acuerdo con este invento, la proporción de ácido 4-vinil-benceno fosfónico o de su sal hemipotásica puede variar de 0,1 a 10%, pero se obtienen ya buenos resultados desde el punto de vista de la afinidad tintorial, con proporciones de 0,5 a 3%.

30.



En este caso se obtienen copolímeros cuya titulación en fósforo varía entre 0,2 y 2,7%.

Los copolímeros obtenidos ofrecen las mismas solubilidades que los homopolímeros del acrilonitrilo y pueden por consiguiente ponerse en forma, mediante los mismos disolventes del poliacrilonitrilo.

Los ejemplos siguientes facilitados a título no limitativo, aclaran este invento.

10. EJEMPLO - 1.

En un balón de 250 cc provisto de una ampolla de alimentación de un dispositivo de agitación, y de una llegada de gas, se cargan 9,8 g de acrilonitrilo y 0,2 g de sal hemipotásica de ácido 4-vinil-benceno fosfónico en solución en 130 cc de agua. El pH de la solución obtenida es de 2,5. Se calienta en atmosfera de nitrógeno a la temperatura de 40°. A continuación se introduce 0,162 g de bisulfito de sodio, 0,05 mg de hierro II (en forma de sal de Mohr) y luego 0,05 g de clorato de potasio. Se mantiene bajo agitación durante 2 horas y media a esta temperatura, y después se deja durante 15 horas a temperatura ambiente. Se filtra por succión a continuación el precipitado blanco formado, se lava con 800 cc de agua hirviendo y se seca durante 24 horas en estufa a 60° sometida a vacío (50 mm de mercurio). El polímero obtenido que pesa 1,75 g contiene 1,1% de fósforo. Su viscosidad específica, medida a 20° para una solución de 2 g por litro en la dimetilformamida es de 0,160.



271456

EJEMPLO - 2.

- Se procede exactamente como se indica en el ejemplo 1, partiendo de las mismas cantidades de monómero, pero se utiliza como catalizador redox: 0,025 g. de bisulfito de sodio, 0,05 mg. de hierro II en forma de sal de Mohr y 0,05 g de persulfato de potasio. Se conserva durante 5 horas a 40° con agitación y luego se deja durante 15 horas a la temperatura ambiente. Se filtra por succión, se lava con 800 cc de agua hirviendo y se seca en estufa a 60°C en vacío (50 mm de mercurio). Se obtiene 1,5 g de polímero blanco, con una titulación de 1,8% de fósforo y cuya viscosidad específica medida a 20° para una solución de 2 g por litro en la dimetilformamida es de 1,888.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO - 3.

- En el mismo balón o matraz anterior, se cargan 9,8 g de acrilonitrilo y 0,2 g de ácido 4-vinil-benceno fosfonico en solución en 130 cc de agua. El pH de la solución obtenida es de 2,5. Se calienta en atmósfera de nitrógeno a la temperatura de 40°C. A continuación se añaden 0,162 g de bisulfito de sodio, 0,05 mg de hierro II (en forma de sal de Mohr) y luego 0,05 g de clorato de potasio. Se mantiene en agitación durante 4 horas a esta temperatura, y luego, después del enfriamiento a la temperatura ambiente, se filtra con aspiración el precipitado formado, se lava con 800 cc de agua hirviendo y luego se seca como anteriormente. Se obtienen 2,6 g de polímero blanco con una
- 20.
- 25.
- 30.

271453



titulación de 0,55% de fosforó. Su viscosidad específica medida a 20° para una solución de 2 g por litro en la dimetil-formamida, es de 0,183.

EJEMPLO - 4.

5. Se preparan colodiones de los copolímeros anteriormente obtenidos en los ejemplos 1 a 3, disolviendo para cada uno de los tres ensayos, 0,5 g en 2,5 cc de dimetilformamida. Se disponen estos coloriones sobre placas de vidrio, en forma de películas delgadas que se secan a la estufa a 105°C. Se prepara una película testigo partiendo de un colodion de 0,5 g de poliacrilonitrilo puro en 2,5 cc de dimetilformamida, y se realizan en las cuatro películas de muestra, ensayos de tinción mojándolas separadamente durante 40 minutos en un baño (500 cc por gramo de película) de la composición siguiente por litro:
- 10.
- 15.

0,007 g de verde malaquita

0,075 g de acetato sódico anhidro

20. 0,5 cc de ácido acético glacial

0,5 cc de Sunaptol LT (de la Compañía Francesa de materias colorantes)

agua, cantidad suficiente para un litro.

25. Cuando la película testigo sólo está debilmente coloreada en verde, las tres películas de copolímeros fosforados han absorbido prácticamente todo el colorante y se hallan teñidas en verde oscuro, con matrices muy sostenidos.



N O T A

240
271456

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, 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 NUEVOS COPOLIMEROS DE ACRILONITRILO"; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1º.- Procedimiento de obtención de nuevos copolímeros de acrilonitrilo, caracterizado por ofrecer una afinidad tintorial excelente con respecto a los colorantes básicos, y por obtenerse por polimerización, de acuerdo con procedimientos conocidos, del acrilonitrilo, con 0,1 a 10% de ácido 4-vinilbenceno fosfonico o su sal hemipotásica.

20. 2º.- Procedimiento de obtención de nuevos copolímeros de acrilonitrilo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid,

SOCIETE DES USINES CHIMIQUES
RHONE-POULENC.

J. GONZALEZ S. Y CA
240