

309497



PATENTE DE INTRODUCCION

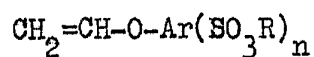
=====  
SC. 1727 - Dérivés  
vinylloxiarénosulfoniques.

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE DERIVADOS  
VINILOXIARENOSULFONICOS".

*Solicitante:* RHONE-POULENC, S.A., entidad francesa,  
residente en : 22, Avenue Montaigne,  
PARIS, Francia.

Este invento, se refiere a una nueva  
clase de productos, representados por la fórmula  
general:



3 09491

- 2 -



5. en la que Ar representa un radical aromático, eventualmente substituído por un radical alcoholo, cicloalcoholo o arilo o por un átomo de halógeno, R representa un átomo de hidrógeno, un metal o un radical orgánico, y  $n$  uno de los valores 1, 2 o 3. Tiene también por objeto homopolímeros y copolímeros preparados partiendo de estos nuevos productos.

10. Los derivados viniloxiarena-sulfónicos, de acuerdo con este invento, se preparan por sulfonación de los  $\beta$ -halogenoetoxiarenos. Los ácidos  $\beta$ -halogenoetoxiarena-sulfónicos obtenidos, sometidos a la acción de una solución acuosa de un hidróxido alcalino, pierden una molécula de ácido halogenado y se transforman en sales alcalinas de los ácidos viniloxiarena-sulfónicos, a partir de las cuales pueden prepararse los ácidos o esteres correspondientes.

15. Los  $\beta$ -halogenoetoxi-arenos, se preparan por métodos conocidos, por ejemplo, por acción de un dihalogenoetano, especialmente el dibromoetano, sobre un hidroxiaeno en presencia de álcali. La sulfonación se realiza de un modo clásico por acción del ácido sulfúrico concentrado en caliente, o cualquier otro agente sulfonante. De acuerdo con las condiciones de trabajo, se introducen uno o varios grupos sulfónicos en el núcleo aromático.

20. El radical aromático puede derivar del benceno y de sus homólogos alcoholados o cicloalcoholados, o de hidrocarburos policíclicos, tales como el difenilo, naftaleno, antraceno y sus homo-

30.

3 094 91

- 3 -



logos alcoholados: Pueden estar sustituidos por halógenos.

5. Merced a la presencia del grupo vinílico, los derivados, de acuerdo con este invento, pueden polimerizarse y copolimerizarse con otros derivados insaturados, tales como las olefinas, las diolefinas, los derivados vinil-aromáticos, los éteres y esteres vinílicos, las vinilcetonas, los ácidos insaturados y sus derivados, esteres, amidas y nitrilos, y los derivados nitrados insaturados.

15. Las sales alcalinas de los homopolímeros de los ácidos viniloxiarena-sulfónicos son solubles en el agua igual que los copolímeros de elevadas proporciones de ácidos viniloxiarena-sulfónicos. Pueden utilizarse como emulsionadores. La presencia de grupos sulfónicos en los copolímeros no solubles, comunica a éstos propiedades interesantes, tales como la hidrofilia y la afinidad tintórea para los colorantes básicos. Esta propiedad resulta especialmente interesante para los copolímeros del acrilonitrilo; basta en general copolimerizar con acrilonitrilo una pequeña proporción del ácido viniloxibenceno-sulfónico, es decir, de 0,5 a 2% para comunicar al polímero obtenido una excelente afinidad tintórea. Pueden también prepararse copolímeros de mayor proporción de ácidos viniloxiarena-sulfónicos, por ejemplo, 2 a 15% y eventualmente mezclar de 5 a 25% de estos copolímeros con homo- o copolímeros de acrilonitrilo.
- 20.
- 25:
- 30.



- La introducción de un tercer componente en la mezcla acrilonitrilo/ácido viniloxiarenosulfónico, permite mejorar aún el efecto tintóreo y ampliar la gama de colorantes utilizables. El
5. tercer componente con preferencia, es un ester acrílico o metacrílico, tal como los esteres metílico, etílico, butílico o etilhexílico. Se utiliza este componente en la proporción de 1 a 10% de la mezcla.
10. La polimerización se realiza con preferencia en medio acuoso, en el que las sales alcalinas de los ácidos viniloxiarenosulfónicos son solubles. Se disuelve o dispersa en este medio el comonomero o mezcla de comonomeros, y se añade un catalizador clásico de polimerización.
15. Los ejemplos siguientes aclaran este invento. Todas las partes mencionadas son ponderales.
- EJEMPLO 1 - Preparación del viniloxibenceno-sulfonato de sodio.
20. Se calienta a ebullición una mezcla constituida por 785 g. de fenol, 2.000 g. de dibromoetano y 2 litros de agua; luego se agregan 375 g. de hidróxido de sodio. Se obtienen 970 g. de  $\beta$ -bromoetoxibenceno.
25. El  $\beta$ -bromoetoxibenceno obtenido se sulfona inmediatamente por calentamiento a 95-100° durante 3 horas con ácido sulfúrico 66° Bé, a razón de 1,1 mol de ácido sulfúrico por 1 mol de bromoetoxibenceno. Después del enfriamiento, se diluye
30. con 100 cc. de agua por mol de  $\beta$ -bromoetoxibenceno,

3 094 91

- 5 -



luego se neutraliza entre 15 y 25° con una solución de hidróxido sódico de 36°. Se obtiene el  $\beta$ -bromo-etoxibenceno-sulfonato de sodio con un rendimiento de 90%.

5. A una solución de 2 moles de esta sal en 1000 cc. de agua, calentada a 85°, se añade gota a gota en 30 minutos y con agitación, una solución de hidróxido sódico obtenida por disolución de 2,4 moles de sosa en 180 cc. de agua. Al cabo de 90 minutos de agitación a 85°, se obtiene el viniloxibenceno-sulfonato de sodio, con un rendimiento de 96,2%. Por enfriamiento, cristaliza la sal alcalina, que se purifica por recristalización. Para las polimerizaciones y copolimerizaciones, puede utilizarse directamente la solución obtenida en la desbromohidratación.
- 10.
- 15.

El viniloxibenceno-sulfonato de sodio, puede conservarse en solución acuosa sin peligro de polimerización, a condición de mantener el pH de la solución entre 7 y 9.

20.

EJEMPLO 2 - Copolimerización del viniloxibenceno-sulfonato de sodio con el acrilonitrilo.

- En un recipiente de reacción se introduce una dispersión de acrilonitrilo en el agua y viniloxibenceno-sulfonato de potasio, en las proporciones indicadas en la tabla siguiente. El conjunto de los monómeros representa una concentración de 10%. Se lleva a un pH de 2,5 por adición de ácido sulfúrico y se calienta a 42° en una atmósfera inerte. En estas condiciones se introducen 1,62 partes de
- 25.
- 30.



- bisulfito sódico y 0,5 parte de clorato potásico, por 100 partes de monómeros. La cantidad de catalizador se limita voluntariamente para no rebasar una proporción de conversión de 60 a 70% favorable para la obtención de polímero de grado reducido de ramificación. La polimerización se termina en 20 minutos. Después de eliminar por lavado los monómeros que no hayan reaccionado, y de secar se obtienen copolímeros que tienen las características indicadas en la Tabla siguiente:

Ensayo	Derivado sulfonado	Acrilonitrilo	Proporción de conversión	Viscosidad específica
1 ....	0 %	100 %	58	0,337
2 ....	0,59	99,41	62	0,396
3 ....	1,19	98,81	62	0,347
4 ....	2,39	97,61	65	0,388
5 ....	5,97	94,03	66	0,356
6 ....	11,95	88,05	70	0,401

- A partir de estos polímeros, se preparan películas que se tiñen con un colorante verde malaquita. Mientras que en la película obtenida con el producto del ensayo 1, el homopolímero del acrilonitrilo no se colorea en verde más que débilmente, se observa ya con una proporción de 0,59% de derivado sulfonado, una mejoría del teñido que crece con las proporciones superiores de derivado sulfonado.

3 094 91

- 7 -



EJEMPLO 3 - Copolimerización discontinua del vinil-  
oxibenceno-sulfonato de potasio con una  
mezcla de acrilonitrilo/metacrilato de  
metilo.

5. Se procede como en el Ejemplo 1, pero  
sustituyendo una parte del acrilonitrilo por meta-  
crlato de metilo.

10. Con una proporción de 92,6% de acriloni-  
trilo, 5% de metacrilato de metilo y 2,4% de vinil-  
oxibenceno-sulfonato de potasio, se obtiene un copo-  
límico de una viscosidad específica de 0,284 con una  
proporción de conversión de 65%. El copolímero ob-  
tenido tiene una afinidad tintórea muy elevada.

EJEMPLO 4 - Copolimerización continua del viniloxi-  
benceno-sulfonato de sodio con una mez-  
cla acrilonitrilo/metacrilato de metilo.

15. Los porcentajes se expresan en peso.

20. En un recipiente de reacción de 16 li-  
tros provisto de rebosadero y de un agitador de  
hélice, y cuya atmósfera se halla constituida por  
un gas inerte, se introducen:

11,900 litros de agua destilada desionizada;  
1,260 g. de acrilonitrilo;  
19,5 g. de viniloxibenceno-sulfonato de sodio;  
25. 14,0 g. de metacrilato de metilo.

Después de llevar el pH de la dispersión  
a 2,5 por adición de ácido sulfúrico, se eleva la  
masa de reacción a 60°.

30. A continuación se añaden 15,3 g. de bi-  
sulfito de sodio disuelto en 30 cc. de agua, y luego



4,72 g. de clorato potásico disueltos en 220 cc. de agua y a intervalos de 3 minutos, 4 veces 14 g. de metacrilato de metilo.

- Después de 15 minutos de polimerización
5. se continúa la introducción simultánea de los reactivos en las proporciones horarias siguientes:
- 1.180 g. de una mezcla constituida por 94,7% de acrilonitrilo, y 5,3% de metacrilato de metilo;
- 3.160 g. de una solución acuosa al 1,32% de clorato potásico;
10. 3.160 g. de una solución acuosa al 4,3% de bi-sulfito sódico, y
- 500 g. de una solución acuosa al 35% de viniloxibenceno-sulfonato sódico, mantenida a un pH de 8,5.
15. El período de permanencia medio de los reactivos en la vasija de reacción es por tanto, de unas 2 horas. A lo largo de la reacción se mantiene en el reactor una atmósfera inerte y una temperatura de 60°. El ph se conserva a 2,3-2,4. La suspensión de polímero que sale del reactor pasa a un haz tubular calentado para eliminar el acrilonitrilo y el metacrilato de metilo que no hayan reaccionado. La proporción de conversión es del 71% calculada con respecto al peso total de los monómeros.
20. Se lava el polímero con agua, se filtra con aspiración y se seca.
25. El copolímero obtenido contiene aproximadamente 92% de acrilonitrilo, 6,5% de metacrilato de metilo y 1,5% de ácido viniloxibenceno-sulfó-
- 30.

3 094 94

- 9 -



nico; tiene una viscosidad específica de 0,41.

El copolímero, transformado en fibra, se somete a un ensayo de teñido. Para ello, en 100 cc. de agua se disuelven:

5. Emulsionador, 0,1 cc.  
Acido acético, 0,1 cc.  
Acetato sódico, 0,015 g.

y luego a 70°, con agitación:

Azul Astrazon, 0,06 g.

10. En este baño se impregnan 2 g. de fibras desengrasadas y se mantiene en ebullición durante una hora.

Se mide fotométricamente la luz absorbida por la solución coloreada, antes y después del teñido. Las lecturas realizadas corresponden en el caso del copolímero antes descrito a una absorción de colorante de 81%. En las mismas condiciones, un copolímero acrilonitrilo/metacrilato de metilo, preparado sin la presencia de ácido viniloxibencenosulfónico, solamente absorbe de 30 a 34%.

20.

- N O T A -

25. 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 PREPARACION DE DERIVADOS VINILOXIARENO-
- 30.



SULFONICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento de preparación de derivados viniloxiarena-sulfónicos, de fórmula general:



en la que Ar indica un radical aromático, R un átomo de hidrógeno, un metal o un radical orgánico y n uno de los valores 1, 2 o 3, caracterizado por que consiste en la sulfonación de los  $\beta$ -halogeno-

10. etoxi arenos, por la acción de un agente sulfonante en caliente. Los ácidos  $\beta$ -halogenoetoxiarena-sulfónicos obtenidos se someten a la acción de una solución acuosa de un hidróxido alcalino, perdiendo una molécula de ácido halogenado y transformándose

15. en sales alcalinas de los ácidos viniloxiarena-sulfónicos, a partir de las cuales pueden prepararse los ácidos o esteres correspondientes.

20. 2ª.- Procedimiento de preparación de derivados viniloxiarena-sulfónicos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

18 FEB. 1965

PHONE POULENC, S.A.,  
GOMEZ ACEBO Y MODEI