

PATENTE DE INTRODUCCION

CS. 1745 - Azonitriles
sulfonés



Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento de obtención de azonitrilos sulfonados"

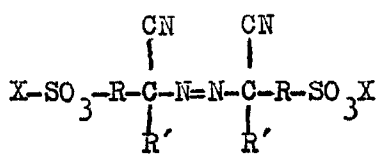
Solicitante: RHONE-POULENC, S.A., entidad francesa, residente en 22
Avenue Montaigne, Paris, Francia.

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.

5.

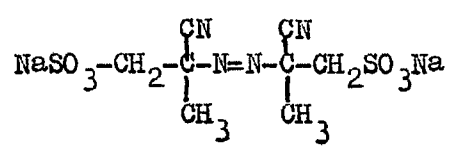
3:0494



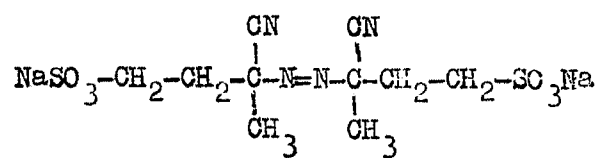
siendo R un radical hidrocarburado que puede hallarse sustituido por un grupo alcóxicarbonilo, R' un radical hidrocarburado y X un átomo de hidrógeno o un metal alcalino.

5. Como representantes de estos nuevos azonitrilos pueden citarse:

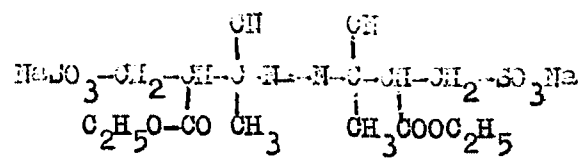
El azo-bis(isobutironitrilo-sulfonato de sodio)



10. El azo-bis(α -metilbutironitrilo-sulfonato de sodio)



El azo-bis(α -metil- β -etoxicarbonilbutironitrilo-sulfonato de sodio)



15. Los azonitrilo-sulfonatos se preparan por acción simultánea de hidrazina y de ácido cianhídrico sobre una cetona-sulfonato. Se oxida después el hidrazo-derivado obtenido, para transformarlo en derivado azoico.

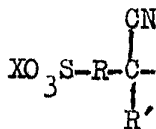
3 59494

- 3 -



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 emulsionados en el agua. Durante la polimerización, los ácidos azonitrilosulfónicos se descomponen en radicales del tipo

10.



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

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(α -metilbutironitrilosulfonato de sodio)

25.

En un matraz de 500 c.c. se cargan 175g(1,35 mol) de sulfato de hidrazina (NH.NH. SO H) en suspen-

309434

- 4 -

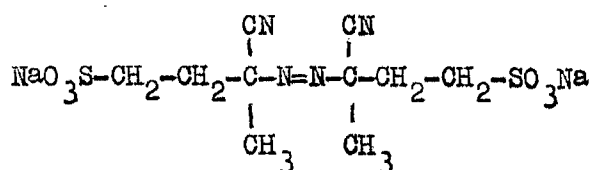


- sión en 843 c.c. de agua. Se añaden a esta suspensión 132 g de cianuro de sodio al 85% (2,7 moles) disuelto en 308 c.c. de agua. En cuanto el medio queda limpio, se añaden, en pequeñas porciones, 519 g (2,7 moles) de
5. butanona-3- sulfonato sódico, preparado por el método de Raschig y Prahl. Ann. 448, 302 (1926). Se produce un ligero calentamiento. Se enfría de tal modo que la temperatura del medio no exceda de 30°. Se deja la mezcla de reacción en reposo, durante una noche, y se produce una fina precipitación de agujas. Se obtienen 517 g de cristales secos. Se coloca nuevamente el producto bruto en solución en un mínimo de agua, y se hace pasar una corriente de cloro durante 6 horas, manteniendo la temperatura por debajo de 15°,
10. Se obtiene el azo-bis-(α -metilbutironitrilo-sulfonato de sodio) con un rendimiento de 80 a 85% con respecto al butanosulfonato de sodio.
- 15.

Análisis:

Encontrado% : C, 29,6; H, 3,5; N, 13,7;
S, 16,0; Na, 11,5

Calculado para



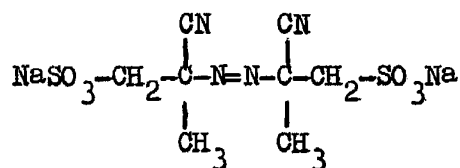
C, 30,0; H, 3,5; N, 14,0; S, 14,0; Na, 11,15

EJEMPLO - 2 Preparación del azo-bis(isobutironitrilo-sulfonato de sodio)

20. Se vierte una mol de cloracetona en una solución de una mol de sulfito sódico en 380 c.c. de agua, con agitación. La temperatura se eleva a 55°. Se deja reposar una noche y luego se evapora a sequedad. El re-

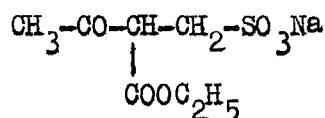


5. siduo se extrae con alcohol hirviendo. Se obtienen 117 g de acetona-2 sulfonato de sodio. Esta sal se trata inmediatamente como en el ejemplo 1, con sulfato de hidrazina y cianuro sódico, y luego se oxida mediante cloro a la forma de azobis (isobutironitrilo-sulfonato de sodio).



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

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



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

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

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 (α metilbutironitrilo-sulfonato de sodio)

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



- 1,25 partes (5%) de catalizador. Se calienta en atmosfera 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
5. 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 -metilbutirónitrilo-sulfónico, para 300 unidades de acrilonitrilo.
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.
- 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
15. rendimiento de 92%, un poliacrilonitrilo de viscosidad específica 1,73.
- Si se polimeriza a 55°, en lugar de 80°, con
20. 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 (α -metilbutironitrilo-sulfonato de sodio) por el azo-bis (isobutironitrilo-sulfonato de sodio) o el azo-bis (α metil- β etoxicarbonil
25. butironitrilo-sulfonato sódico) se obtienen resultados análogos.
- Con distintas muestras de poliacrilonitrilo se han preparado películas que se han tratado con un baño de teñido, 50 cc. por gramo de película. La composición del baño, es la siguiente:
- 30.

3 094 94

- 7 -



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 100º durante una hora.
Las muestras teñidas se lavan inmediatamente con agua
fria y se secan.

15. Mientras que la muestra testigo preparada
por polimerización de acrilonitrilo con el azo-bis-iso-
butironitrilo no sulfonado solo presenta un ligero tin-
te verde pálido, las muestras preparadas con el azo-bis
(α -metilbutironitrilo-sulfonato de sodio) se colorean
en verde oscuro y el matiz es tanto más pronunciado cuan-
do más débil es la viscosidad específica, o sea que el
número de grupos terminales sulfonados es mayor por nú-
mero de unidades de acrilonitrilo.

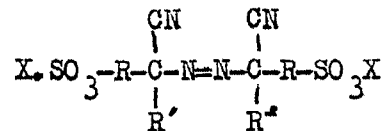
20. EJEMPLO - 5 Polimerización de la acrilamida.

25. Se llevan a cabo polimerizaciones de acrila-
mida en soluciones al 10 % en el agua con 5 % (con res-
pecto al monómero) de azo-bis (α -metilbutironitrilo-sul-
fonato de sodio) a 50º 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 específica de 0,429.

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 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 solicita patente de introducción por 10 años en España "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE AZONITRILOS SULFONADOS"; caracterizándose por lo siguiente:

1.ª.- Procedimiento de obtención de azonitrilos sulfonados, de fórmula general



- en la que R representa un radical hidrocarburado, eventualmente sustituido por un grupo alcóxicarbonilo R' un radical hidrocarburado, y X un átomo de hidrógeno o un metal alcalino, caracterizado porque se preparan por acción simultánea de hidrazina y de ácido cianídrico sobre una cetona-sulfonato. Se oxida después el hidrazo-derivado obtenido, para transformarlo en derivado azoico.

2.ª.- " Procedimiento de obtención de azonitrilos sulfonados"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

309494

- 9 -



19 FEB. 1935

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

Madrid,

RHONE-POULENC, S.A.,

19 FEB. 1935

J. GOMEZ ACEVEDO Y MODEY