

309495

PATENTE DE INTRODUCCION

SC. 1903 - Copolymères
acryliques - acide vinyl-
4 benzène phosphonique.



Memoria Descriptiva

sobre

" Procedimiento de obtención de copolímeros de
acrilonitrilo ".

=====

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

=====

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

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



lo con el ácido 4-vinil-benceno fósfónico 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 fósfónico es un compuesto conocido descrito por R.H. Wiley y W.A. Trinler (J.of Polym. Sci.vol. 42, pag.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 fósfónico o su sal hemipotásica. Se disuelve en este medio la mezcla de monómeros, se añade un catalizador clásico de polimerización, por ejemplo un sistema redox tal como la asociación:bisulfito de sodio/clorato o persulfato de potasio, eventualmente adicionado de iones ferrosos, y se mantiene a la temperatura ambiente o ligeramente superior, por ejemplo 30 a 50°, durante algunas horas, en atmósfera inerte. El polímero que precipita, se lava con agua hirviendo para eliminar las trazas residuales de catalizador,
15. y los monómeros que no hayan reaccionado, luego se seca a la estufa, a 60°C en vacío.
- 20.

25. En los copolímeros de acuerdo con este invento, la proporción de ácido 4-vinil-benceno fósfónico 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 %. En este caso se obtienen copolímeros cuya titulación en fósforo varía entre 0,2 y 2,7 %.

30. Los copolímeros obtenidos ofrecen las mismas solubilidades que los homopolímeros del acrilonitrilo y

3 094 95



- 3 -

pueden por consiguiente ponerse en forma, mediante los mismos disolventes de poliacrilonitrilo.

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

5. EJEMPLO - 1.

En un balón de 250 c.c. 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 c.c. de agua. El pH de la solución obtenida es de 2,5. Se calienta en atmósfera 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 c.c. de agua hirviendo y se seca durante -

10. 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.

15. 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 potasil. Se con-

20. 30.



serva 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 c.c. de agua hirviendo y se seca en estufa a 60°C en vacío (50 mm de mercurio).

5. 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.

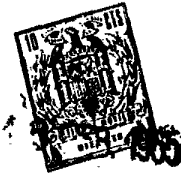
EJEMPLO - 3.

10. En el mismo balón o matraz anterior, se cargan 9,8 g de acrilonitrilo y 0,2 g de ácido 4-vinil-benceno fosfónico en solución en 130 c.c. 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 c.c. de agua hirviendo y luego se seca como anteriormente. Se obtienen 2,6 g de polímero blanco con una titulación de 0,55% de fósforo. Su viscosidad específica medida a 20° para una solución de 2 g. por litro en la dimetil formamida, es de 0,183.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO - 4 .-

- 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 c.c. de dimetilformamida. Se disponen estos coloriones sobre
- 30.

3 094 95



- 5 -

- 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 c.c. de dimetilformamida, y se realizan en las cuatro películas de muestra, ensayos de tinción mojándolas separadamente durante 40 minutos en un baño (500 c.c. por gramo de película) de la composición siguiente por litro:
5. 0,007 g de verde malaquita
10. 0,075 g de acetato sódico anhidro
0,5 c.c. de ácido acético glacial
0,5 c.c. de Sunaptol EF (de la Compañía Francesa de Materias Colorantes)
agua, cantidad suficiente para un litro.
15. Cuando la película testigo solo está débilmente 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.
20. 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 se solicita patente de introducción por 10 años en España; sobre : " PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COPOLIMEROS DE ACRILONITRILLO " ; caracterizándose por lo siguiente:
- 25.
- 30.



- 1ª.- Procedimiento de obtención de copolímeros de acrilonitrilo, caracterizado, porque se polimerizan el acrilonitrilo con ácido 4-vinil-benceno fosfónico o su sal hemipotásica realizándose la copolimerización con preferencia en medio acuoso en el que sean solubles el ácido 4-vinil-benceno fosfónico o su sal hemipotásica. Se disuelve en este medio la mezcla de comonómeros, se añade un catalizador clásico de polimerización y se mantiene a la temperatura ambiente o ligeramente superior durante algunas horas en atmósfera inerte, el polimerizado que precipita, se lava con agua hirviendo para eliminar las trazas residuales de catalizador, y los monómeros que no hayan reaccionado, secándose luego en estufa a 60°C en vacío.
- 5.
- 10.
- 15.

2ª.- "Procedimiento de obtención de copolímeros de acrilonitrilo", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

- Esta Memoria consta de seis hojas escritas a máquina por una sola cara.
- 20.

Madrid,

REHONÉ-POULENC S.A.

A. GOMEZ ACEBO Y MODER

* *

17 FEB. 1955