

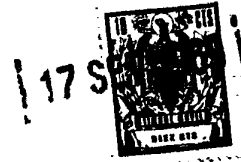
371608

371608

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>E08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

SO 3403.



## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de compuestos  
macromoleculares.

*Solicitante:* SOCIETE RHODIACETA, entidad francesa, residente  
en: 21, rue Jean-Goujon, PARIS 8e, Francia.

=====

La presente invención se refiere a nuevos  
polimeros sulfonados, derivados del alcohol poliviní-  
lico, que presentan una buena afinidad para los colo-  
rantes básicos y buenas características hidrófilas y  
antiestáticas,

5.

37160817



Por alcohol polivinílico se entiende un polímero sintético de cadena larga, compuesta de al menos 98 % en peso de unidades alcohol vinílico.



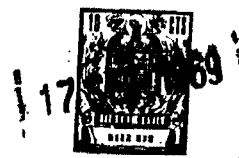
Se conoce mejorar la afinidad para los colorantes básicos y las características hidrófilas y antiestáticas de diversos polímeros naturales o sintéticos fijando sobre su cadena agrupamientos laterales sulfónicos. Así se conoce tratar el alcohol polivinílico con un aldehído que comprenda uno o varios agrupamientos sulfónicos, pero este método basado sobre la reacción clásica de acetalización no permite la obtención de grados de sustitución elevados. Además, los derivados sulfonados del alcohol polivinílico así obtenidos son generalmente solubles en agua, lo que les hace impropios para ciertas utilizaciones particulares.

10. Además estos polímeros sulfonados, <sup>no son/</sup> frecuentemente, solubles más que en una gama restringida de disolventes orgánicos y son incompatibles tanto en solución como en fase sólida con los polímeros de base de las fibras e hilos artificiales y sintéticos, como los polímeros acrílicos y modacrílicos por ejemplo.

15. Se conoce, por otra parte, injertar acrilonitrilo sobre diversos polímeros hidroxilados naturales ó sintéticos, operando por vía aniónica ó por vía radicalar. Mientras que los derivados injertados por vía aniónica presentan de forma general coloraciones amarillas acusadas, sus homólogos obtenidos por vía radicalar son blancos y conservan la mayoría de los agrupamientos -OH del polímero de partida. Sin embar

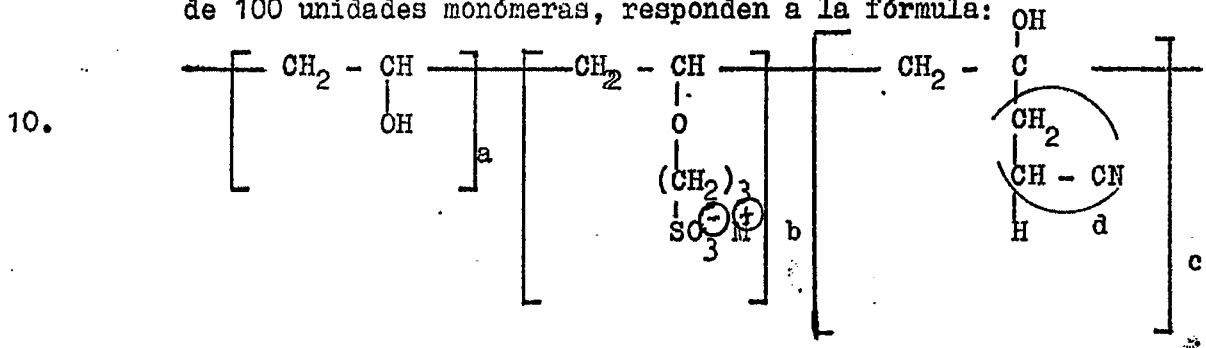
20. 25. 30.

371608



go, estos copolímeros injertados, si son poco solubles ó incluso insolubles en agua y presentan una cierta compatibilidad con los polímeros acrílicos y metacrílicos, no ofrecen afinidad particular para los colorantes básicos.

5. Se han encontrado ahora, y ésto es lo que constituye el objeto de la presente invención nuevos compuestos macromoleculares, que para una secuencia arbitrariamente elegida de 100 unidades monómeras, responden a la fórmula:



15. en la que:

- a, b, c y d son números positivos que pueden tomar los valores siguientes:

$$0 < b \leq 80$$

$$c > 0$$

20.  $a + b + c = 100$

$$d > 1$$

25. - M representa un átomo de hidrógeno ó de un metal alcalino tal como el sodio, potasio ó litio, estando repartidas las unidades de naturaleza química diferente de forma estadística a lo largo de la cadena y el injerto de poliacrilonitrilo, que posee una estructura esencialmente lineal.

Los compuestos macromoleculares según la invención se obtienen por tratamientos sucesivos de sulfonación e injerto del alcohol polivinílico.

30. El alcohol polivinílico de partida es en primer lugar

37<sup>4</sup>-1608



sulfonado por tratamiento en un medio aprótico, de preferencia en solución homogénea en dimetilsulfóxido, sucesivamente por un agente de metalación y con propano-sultona-1,3.

5. Como agente de metalación se puede utilizar cualquier compuesto suficientemente estable en medio aprótico, por ejemplo:

- hidruros ó amiduros, como el hidruro ó el amiduro de sodio;

10. - radicales-iones como el naftaleno-sodio;

- carbaniones como el n-butil-litio, el difenilmethyl-sodio, el fluorenil-litio ó el dimetil-sulfínil-sodio. Es particularmente ventajoso utilizar el dimetil-sulfínil-sodio denominado comun-

15. mente "dmsyl-sodium", derivado alcalino del dimetilsulfóxido, y trabajar en solución homogénea en dimetilsulfóxido a temperatura ordinaria.

20. La reacción de metalación es cuantitativa y no va acompañada de ninguna degradación de la cadena. El grado de metalación, fijado a voluntad, no está determinado más que por la única relación agente de metalación/alcohol polivinílico.

25. El tratamiento por la propano-sultona-1,3 de los agrupamientos alcoholato resultantes de la metalación, se efectúa bajo atmósfera inerte por el reactivo puro ó por el reactivo disuelto en un disolvente aprótico. Generalmente es preferible, por razones de facilidad y como consecuencia de economía, operar en el mismo disolvente que el utilizado durante la metalación. Como en el caso precedente es particularmente interesante trabajar en medio de dimetilsulfóxi

30.

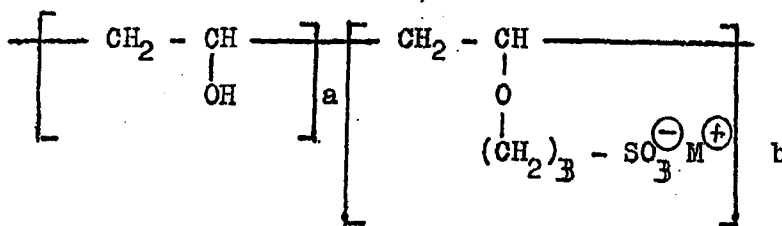
371608



969

do. La temperatura puede estar comprendida entre 20 y 60°C, el tratamiento puede no durar más que 15 a 30 minutos y la reacción es prácticamente cuantitativa.

5. Es muy fácilmente posible, por medio de dos operaciones sucesivas de metalación y de sulfonación, regular a voluntad el grado de sulfonación del polímero. En particular es posible no sulfonar más que una fracción de agrupamientos alcoholato. Esta reacción de sulfonación conduce a la obtención del derivado sulfonado del alcohol polivinílico que responde a la fórmula:
- 10.



15. en la que  $0 < b \leq 80$  para 100 unidades monómeras arbitrariamente elegidas. El polímero sulfonado así obtenido se injerta después con acrilonitrilo en fase acuosa según los procedimientos clásicos de injerto por vía radicalar. En particular es ventajoso utilizar, para iniciar la polimerización radicalar del acrilonitrilo, un sistema redox en el que el alcohol polivinílico sulfonado mismo constituye el agente reductor y utilizar como agente oxidante el nitrato amónico cérico. La polimerización del acrilonitrilo se efectúa en estas condiciones con rendimientos excelentes del orden del 80 % del monómero utilizado.
- 20.

25. Los productos obtenidos presentan agrupamientos sulfonato alcalino que se pueden eventualmente transformar en agrupamientos ácido sulfónicos valorables por ejemplo por paso de sus soluciones sobre una resina intercambiadora de iones convenientemente elegida.

30. El proceso descrito presenta una gran flexibilidad

371608 1179



en su realización y en particular es posible, por medio de dos reacciones sucesivas de sulfonación y de injerto, preparar los nuevos compuestos macromoleculares según la invención en un amplio dominio de composición y de estructura.

5. El grado de sulfonación del esqueleto alcohol polivinílico es muy fácilmente controlable entre 0 y 80 % de los agrupamientos hidroxilos iniciales.

10. El contenido en poliacrilonitrilo del copolímero injertado depende esencialmente de las cantidades de alcohol polivinílico sulfonado y de acrilonitrilo respectivamente utilizados.

15. La masa molecular del copolímero injertado, la longitud y el número de los injertos de poliacrilonitrilo son función, para un valor dado de las cantidades de alcohol polivinílico sulfonado y de acrilonitrilo, de la cantidad de iones céricos presentes en la reacción.

Además, los productos según la invención son de forma general blancos.

20. Las propiedades de los nuevos compuestos macromoleculares según la invención varían con su composición y su estructura.

25. En particular, presentan en general una afinidad para los colorantes básicos y un carácter hidrófilo tanto más pronunciados cuanto su contenido en agrupamientos sulfónicos y en alcohol polivinílico es más elevado.

30. Inversamente, son tanto menos solubles en agua y tanto más solubles en disolventes orgánicos del poliacrilonitrilo como la dimetilformamida, la dimetilacetamida ó la N-metil-pirrolidona, cuanto su contenido en acrilonitrilo combinado es más elevado.

- 7 -  
371608 17 SET. 1968



- Estos productos pueden, en ciertas condiciones, adicionarse de pequeñas cantidades a las soluciones de diversos polímeros artificiales ó sintéticos, y en particular a las soluciones de polímeros acrílicos ó modacrílicos. Los artículos obtenidos por transformado de estas soluciones presentan una mejor afinidad para los colorantes básicos, propiedades de hidrofilia y de antiestacidad más pronunciadas que las obtenidas a partir de los citados polímeros sin adición de compuestos según la invención.
- 5.
10. Los ejemplos siguientes están dados a título indicativo pero no limitativo para ilustrar la invención.

EJEMPLO 1

- A una solución anhidra que contiene 44 g de alcohol polivinílico (viscosidad intrínseca 0,740 dl/g medida en agua a 25°C, índice de éster: 0,1) en 600 ml de dimetilsulfóxido, se adicionan lentamente bajo atmósfera de argon y bajo viva agitación, la totalidad de una solución de "dimsyl-sodium" preparada por disolución de 12 g de hidruro de sodio al 50 % en aceite en 300 ml de dimetilsulfóxido anhidro.
- 15.
20. Se prosigue la agitación bajo argon a temperatura ordinaria durante 10 minutos tras el fin de la adición de la solución de "dimsyl-sodium".
- Se adiciona después a la solución alcoholato de alcoholpolivinílico así obtenido, bajo viva agitación y siempre bajo argon, 24,4 g de propano-sultona-1,3, en solución en 50 ml de dimetilsulfóxido anhidro. Se prosigue la agitación bajo argon durante 30 minutos tras el fin de la adición de la propano-sultona-1,3. Tras acidificación por ácido clorhídrico diluido hasta un pH ligeramente ácido, se centrifuga el medio reaccional y precipita la solución límpida homogénea
- 25.
- 30.

371608



con un amplio exceso de acetona, bajo agitación muy enérgica. El polímero se purifica después por extracción con acetona al reflujo.

5. Se recogen 72 g de polímero sulfonado blanco marfil cuyo grado de sulfonación medio, determinado a partir de su contenido en azufre es de 21,4 % de agrupamientos hidroxilo de alcohol polivinílico de partida.

EJEMPLO 2

10. Se prepara bajo atmósfera de nitrógeno una solución de 18,2 g de alcohol polivinílico sulfonado, obtenido según el ejemplo 1, en 530 ml de agua desionizada llevada a pH 1,70 por ácido nítrico concentrado. La puesta en solución se efectúa a 70°C. Tras refrigeración a temperatura ambiente, se adicionan 27,3 g de acrilonitrilo destilado, y se prosigue la agitación hasta la obtención de una solución limpi-  
15. da perfectamente homogénea.

20. Se adicionan entonces rápidamente 25 ml de una solución de 1,37 g de nitrato amoniacal cérico llevado a pH 0,85 por ácido nítrico concentrado. El medio reaccional se gelifica rápidamente, y se prosigue la agitación bajo nitrógeno durante 90 minutos.

25. Se dispersa entonces el gel en una cantidad suficiente de acetona, después se recupera el copolímero por precipitación directa en 2,5 litros de acetona. El copolímero se lava a continuación con acetona, se filtra, escurre y seca bajo vacío a 50°C. Se recuperan 41 g de copolímero blanco lo que corresponde a:

30. - un rendimiento global de la reacción del 90,1 %  
- un rendimiento de la polimerización del acrilonitrilo del 83,5 %

- 9 -  
371608



El copolímero bruto contiene 58,7 % de poliacrilonitrilo (medido a partir de su contenido en nitrógeno), 3,8 % en azufre, lo que corresponde a una acidez de 1.187 miliequivalentes ácidos por Kg de polímero.

5. La extracción con agua hirviente permite la separación de una fracción no soluble que representa el 71,9 % en peso del copolímero bruto y que se caracteriza por:
- un contenido en poliacrilonitrilo de 72,3 %
  - un contenido en azufre de 2,51 % lo que corresponde a una acidez de 784 miliequivalentes ácidos por Kg de polímero.
10. Esta fracción insoluble en agua hirviente dá un gel al 5 % en dimetilsulfóxido (pero no es soluble en dimetilformamida, la dimetilacetamida ó la N-metil-pirrolidona). Dá, mezclada a razón del 5 % en peso con poliacrilonitrilo ó un copolímero de acrilonitrilo y cloruro de vinilideno que presenta 64 miliequivalentes ácidos por Kg de polímero, geles perfectamente límpidos en dimetilsulfóxido para una concentración total en polímero del 15 %.
15. EJEMPLO 3
20. Se repite el mismo protocolo que el descrito en el ejemplo 2, pero utilizando las cantidades de reactivos siguientes:
- agua desionizada llevada a pH 1,70 por  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado: 1300 ml
  - acrilonitrilo 72,8 g
25. y prosiguiendo la polimerización durante 2 horas.
- Se recuperan 71 g de copolímero blanco lo que corresponde a:
- un rendimiento global de reacción del 78 %
- 30.

371608

17 SET



- un rendimiento de polimerización del acrilonitrilo del 72,5 %.

5. El copolímero bruto contiene 75,7 % de poliacrilonitrilo (medido a partir de su contenido en nitrógeno), 2,05 % de azufre lo que corresponde a una acidez de 641 miliequivalentes ácidos por Kg de polímero.

La extracción con agua hirviente permite la separación de una fracción no soluble que representa 35,6 % en peso de copolímero bruto y que se caracteriza por:

10. - un contenido en poliacrilonitrilo del 84,8 %  
- un contenido en azufre del 1,29 % lo que corresponde a una acidez de 403 miliequivalentes ácidos por Kg de polímero.

15. Esta fracción insoluble en agua posee las mismas propiedades de solubilidad y de compatibilidad en dimetilsulfóxido con los polímeros acrílicos y modacrílicos que los descritos para sus homólogos del ejemplo 2.

N O T A

20. 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; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 17 de septiembre de 1.968, nº 166.518, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para la obtención de compuestos macromoleculares; caracte-

25.

30.

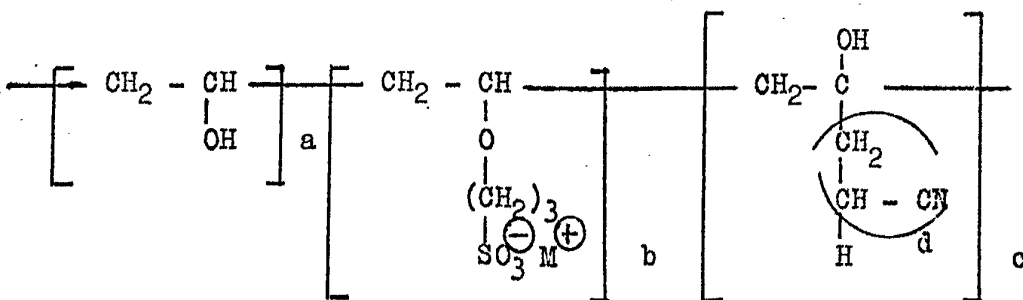
371608/17



rizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de compuestos macromoleculares, que para una secuencia arbitrariamente elegida de 100 unidades monómeras, responden a la fórmula:

5.



en la que:

- a, b, c y d, son numeros positivos que pueden tomar los valores siguientes:

15.

$$\begin{aligned}
 0 < b &\leq 80 \\
 c &> 0 \\
 a + b + c &= 100 \\
 d &> 1
 \end{aligned}$$

- M representa un átomo de hidrógeno ó un metal

20.

alcalino, tal como sodio, potasio ó litio, estando repartidas las unidades de naturaleza química diferente de forma estadística a lo largo de la cadena y el injerto de poliacrilonitrilo que posee una estructura esencialmente lineal, caracterizado porque se trata bajo atmósfera inerte, alcohol polivinílico, en un disolvente aprótico, sucesivamente con un agente de metalación y con propano-sultona-1,3.

25.

te de metalación y con propano-sultona-1,3.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sucesión de los tratamientos se efectúa en dimetilsulfóxido.

30.

3.- Procedimiento para la obtención de compuestos

