

371609

17 SET.



371609

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>G</u>

PATENTE DE INVENCION

SC 3404.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de compuestos macromoleculares.

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

=====

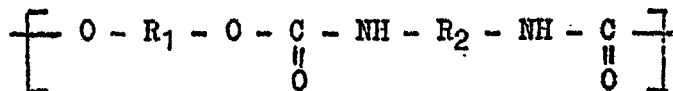
La presente invención se refiere a nuevos polímeros sulfonados derivados de los poliuretanos que presentan una buena afinidad para los colorantes básicos. La invención se refiere igualmente al procedimiento que permite obtenerlos.

5.

371609



Por poliuretanos, se entiende los compuestos macromoleculares constituidos de unidades de fórmula:



5.

En la que R₁ y R₂ designan radicales bivalentes hidrocarbonados ó poliéteres que pueden ser macromoleculares ó no.

10. Es conocido mejorar la afinidad para los colorantes básicos de diversos polimeros naturales ó sintéticos fijando sobre su cadena agrupamientos laterales sulfónicos. Así se conoce tratar las poliamidas en estado fundido por una sultona. Sin embargo tal procedimiento no es aplicable a los poliuretanos porque estos últimos se degradan fuertemente cuando se calientan hasta fusión.

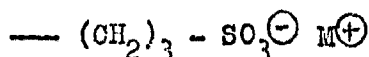
15.

Se conoce por otra parte cianoetilar diversos compuestos que contienen agrupamientos NH en formas variadas haciendo reaccionar el acrilonitrilo sobre estos compuestos en presencia, como catalizador, de una solución acuosa alcalina.

20. Sin embargo, este procedimiento necesita la utilización de una cantidad de acrilonitrilo muy superior a la cantidad que se desea fijar.

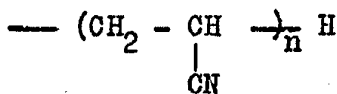
Se han encontrado ahora y esto es lo que constituye el objeto de la presente invención, nuevos compuestos macromoleculares cuya fórmula deriva de la de los poliuretanos por reemplazamiento parcial ó total de los átomos de hidrógeno directamente enlazados a los átomos de nitrógeno por radicales:

25.





y eventualmente por radicales:



- 5. - M representa un átomo de metal alcalino ó de hidrógeno, siendo n un número entero superior o igual a 1, las unidades de naturaleza química diferente que resultan, están repartidas de forma estadística a lo largo de toda la cadena y el injerto de poliacrilonitrilo que puede estar parcialmente ramificado y/o ciclizado.

- 10. La invención se refiere igualmente a un procedimiento para la preparación de estos compuestos macromoleculares, caracterizado por el hecho de que se trata, bajo atmósfera inerte, un poliuretano, en un disolvente aprótico, de preferencia en solución homogénea sucesivamente por un agente de metalación, con propano-sultona-1,3 y eventualmente con acrilonitrilo.

- 15. Como agente de metalación, se puede utilizar cualquier compuesto suficientemente estable en medio aprótico; por ejemplo hidruros como el hidruro de sodio, radicales-iones como el naftaleno-sodio, carbaniones como el n-butil-litio, el difenil-metil-sodio, el fluorenil-litio ó el dimetil-sulfinil-sodio. Es particularmente ventajoso elegir el agente de metalación en función, de una parte de la naturaleza química de los agrupamientos R₁ y R₂ y por otra parte de la naturaleza química del medio disolvente adoptado. Así el par dimetilsulfinil-sodio/dimetilsulfoxido y el par hidruro de sodio/dimetilformamida son particularmente interesantes porque permiten, en
- 20. la mayor parte de los casos, en la reacción de metalación
- 25.
- 30.

371609 17 SET.



desarrollarse de forma cuantitativa, a temperatura ordinaria en el caso del primer de estos pares, y desde 0°C en el caso del segundo y sin ninguna degradación de cadena. El grado de metalación , fijado a voluntad, no está determinado más que por la única relación agente de metalación /poliuretano.

5.

El tratamiento de la propano-sultona-1,3 del grupo metalado se efectúa bajo atmósfera inerte por el reactivo puro ó por el reactivo disuelto en un disolvente aprótico. Generalmente se prefiere, por razones de facilidad y como consecuencia de economía, operar en el mismo disolvente que el utilizado durante la metalación . En particular es ventajoso efectuar el tratamiento en dimetilformamida.

10.

La temperatura puede estar comprendida entre 0°C y 60°C, de preferencia en las proximidades de 50°C. El tratamiento

15.

puede no durar más que 15 a 30 minutos. La reacción es prácticamente cuantitativa. 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 los agrupamientos metalados.

20.

El polímero sulfonado puede ventajosamente ser cianetilado ó injertado por vía aniónica por tratamiento con acrilonitrilo en medio aprótico, de preferencia en el mismo medio que el utilizado para la metalación y la sulfonación.

25.

Como precedentemente, es ventajoso utilizar como disolvente la dimetilformamida.

La reacción es iniciada por los agrupamientos metalizados que permanecen sobre el polímero sulfonado y no necesita la adición de ningún otro catalizador.

30.

Es ventajoso operar a la temperatura más baja posi-

- 5 -
37 1609



ble, por ejemplo a 0°C, porque los productos obtenidos son en general tanto menos coloreados cuanto ésta temperatura es más baja.

- El consumo de acrilonitrilo es prácticamente total, y el contenido en poliacrilonitrilo del producto final, fácilmente controlable, no depende más que de la cantidad de acrilonitrilo utilizada. Los productos así obtenidos presentan agrupamientos sulfonato alcalino que eventualmente se pueden transformar en agrupamientos ácido sulfónico, por ejemplo por paso de su solución sobre una resina intercambiadora de iones convenientemente elegida. El procedimiento según la invención permite pues la obtención de productos nuevos y esto por medio de dos, eventualmente tres, operaciones sucesivas que pueden realizarse íntegramente en un solo y mismo medio aprótico, sin necesitar separaciones y recogidas ulteriores de los productos intermedios obtenidos. Los rendimientos son por otra parte muy elevados, del orden del 90 %. Este procedimiento presenta una gran ventaja económica.
5. y el contenido en poliacrilonitrilo del producto final, fácilmente controlable, no depende más que de la cantidad de acrilonitrilo utilizada. Los productos así obtenidos presentan agrupamientos sulfonato alcalino que eventualmente se pueden transformar en agrupamientos ácido sulfónico, por ejemplo por paso de su solución sobre una resina intercambiadora de iones convenientemente elegida. El procedimiento según la invención permite pues la obtención de productos nuevos y esto por medio de dos, eventualmente tres, operaciones sucesivas que pueden realizarse íntegramente en un solo y mismo medio aprótico, sin necesitar separaciones y recogidas ulteriores de los productos intermedios obtenidos. Los rendimientos son por otra parte muy elevados, del orden del 90 %. Este procedimiento presenta una gran ventaja económica.
10. El procedimiento según la invención permite pues la obtención de productos nuevos y esto por medio de dos, eventualmente tres, operaciones sucesivas que pueden realizarse íntegramente en un solo y mismo medio aprótico, sin necesitar separaciones y recogidas ulteriores de los productos intermedios obtenidos. Los rendimientos son por otra parte muy elevados, del orden del 90 %. Este procedimiento presenta una gran ventaja económica.
15. Este procedimiento presenta una gran ventaja económica.

- Los nuevos productos según la invención son generalmente blanco-amarillento ó debilmente coloreados. Sus propiedades y en particular su solubilidad varían según las proporciones relativas de sus diferentes unidades constituyentes. Pueden añadirse a polímeros artificiales ó sintéticos antes de su conformado para mejorar su hidrofilia, su antiestaticidad y su afinidad para los colorantes básicos.
20. Los nuevos productos según la invención son generalmente blanco-amarillento ó debilmente coloreados. Sus propiedades y en particular su solubilidad varían según las proporciones relativas de sus diferentes unidades constituyentes. Pueden añadirse a polímeros artificiales ó sintéticos antes de su conformado para mejorar su hidrofilia, su antiestaticidad y su afinidad para los colorantes básicos.
25. Los ejemplos siguientes están dados a título indicativo, pero no limitativos para ilustrar la invención.

Los ejemplos siguientes están dados a título indicativo, pero no limitativos para ilustrar la invención.

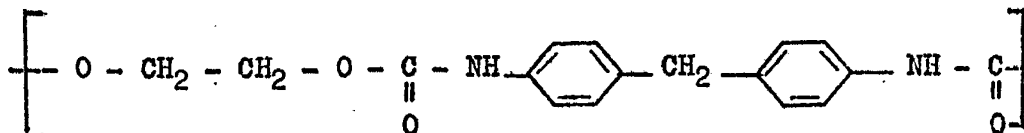


371609

EJEMPLO 1

El poliuretano utilizado resulta de la reacción del etilen-glicol sobre el diisocianato-4,4' difenilmetano; tiene por fórmula:

5.



Su viscosidad intrínseca, medida a 25°C en dimetilformamida, es de 0,159 dl/g.

10.

En una solución de 31,2 g del poliuretano en 300 ml de dimetilformamida refrigerada a 5°C bajo atmósfera de argon, se suspenden bajo viva agitación 6 g de hidruro de sodio al 50 % en aceite, lavado previamente en tetrahidrofurano anhidro. Se deja subir la temperatura lentamente hasta la temperatura ambiente, y se prosigue la agitación bajo argon hasta

15.

el cese del desprendimiento de hidrógeno.

Se efectúa entonces en el medio reaccional una toma de muestra que se precipita en agua acidificada con ácido clorhídrico. Se recuperan 2,5 g de polímero cuya viscosidad intrínseca y el espectro infrarrojo son idénticos a los del

20.

polímero de partida, lo que muestra bien que no ha tenido lugar degradación de la cadena del polímero.

Se adiciona lentamente a la solución poliuretano metalado, así obtenido, siempre bajo viva agitación y bajo atmósfera de argon, 15 g de propano-sultona-1,3 disuelta en 50 ml de dimetilformamida anhidra. Se lleva el medio a 50°C y se prosigue la agitación durante 1 hora después del fin de la adición de la propano-sultona-1,3.

25.

Tras acidificación con ácido clorhídrico diluido a pH ligeramente ácido, se diluye el medio reaccional bajo viva

30.

37-7-1609

17 SEP 1958

agitación por 150 ml de metanol y se recoge el polímero por precipitación lenta de su solución con un gran exceso de acetona, bajo agitación muy enérgica.

5. De este modo se obtienen 36 g de polímero blanco-amarillento. Su grado de sulfonación medio determinado a partir de su contenido en azufre es del 58,9 % de los agrupamientos -NH- de partida, lo que corresponde a un rendimiento de la sulfonación del 98,1 %.

10. Este polímero es soluble en agua, dimetilformamida y dimetilsulfóxido.

EJEMPLOS 2 - 3 y 4

15. Se trata el mismo poliuretano que en el ejemplo 1, según el procedimiento descrito en este ejemplo, utilizando sin embargo cantidades diferentes de hidruro de sodio y de propano-sultona-1,3.

Las cantidades de reactivo utilizadas, expresadas en gramos así como los rendimientos de las reacciones utilizadas están consignadas en la tabla I siguiente:

TABLA I

20.

	Ejemplo nº 2	Ejemplo nº 3	Ejemplo nº 4
Poliuretano	28,2	28,7	31,2
Grado de sulfonación buscado	20	40	80
Hidruro de sodio al 50 % en aceite	1,8	3,7	8
Propano-sultona-1,3.	5	10	20

25.

371609

TABLA I

(Continuación)

17 SET.



	Ejemplo nº 2	Ejemplo nº 3	Ejemplo nº 4
5. Polímero sulfonado obtenido	25,5	29,3	47,5
Grado de sulfona- ción medio obteni- do	17,9	36,8	77,1
10. Rendimiento de la sulfonación	89,6	91,9	96,4

En esta tabla:

15. - el grado de sulfonación representa el número de agrupamientos NH sulfonados por 100 grupos NH del polímero de partida.

- el rendimiento de la sulfonación es igual a la relación del grado de sulfonación obtenido al grado de sulfonación buscado.

20. Los diferentes polímeros así obtenidos son blanco-amarillento. El polímero obtenido según el ejemplo 2 es insoluble en agua, se disuelve fácilmente en dimetilsulfóxido; la dimetilformamida y la N-metil-pirrolidona.

25. Los polímeros obtenidos según los ejemplos nº 3 y 4 son solubles en agua y dimetil-sulfóxido. Su solubilidad en dimetilformamida decrece cuando el grado de sulfonación aumenta.

30. Se preparan soluciones de diferentes polímeros en dimetil-sulfóxido a las que se añaden 5 % en peso del polímero obtenido según el ejemplo 2, calculado con relación al peso

371609



total de la mezcla de polímeros.

Estas soluciones se cuelean en filmes. Los filmes obtenidos son homogéneos y presentan buenas propiedades. Se tificen por medio del colorante CI Basic Blue 71 (Colour Index 2e edition). La tabla II siguiente indica los porcentajes en peso de colorante fijado sobre estos filmes comparativamente a filmes testigo que no contienen polímero según la invención. Estos porcentajes están expresados con relación a los filmes no teñidos.

10.

TABLA II

Polímero	% de polímero obtenido según el ejemplo 2 contenido en el filme	% de colorante fijado
Acetato de celulosa secundario	0 5	0,08 0,35
Triacetato de celulosa	0 5	0,40 1,13
Poliacrilonitrilo homopolímero	0 5	0,07 0,50
Copolímero de acrilonitrilo y de metacrilato de metilo (93,8/6,2)	0 5	0,15 0,50
Copolímero de acrilonitrilo y de cloruro de vinilideno que presenta 64 miliequivalentes de ácido/kg de polímero	0 5	0,21 0,53

30.

371609



EJEMPLO 5

5. En este ejemplo, se utiliza un poliuretano compuesto de los mismos motivos estructurales que los utilizados en el ejemplo 1, pero tienen una viscosidad intrínseca medida a 25°C en dimetilformamida de 0,330 dl/g. Se tratan 31,2 g de este poliuretano, en solución en 350 ml de dimetilformamida, según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, utilizando sin embargo las cantidades siguientes de reactivos: hidruro de sodio al 50 % en aceite; 3,84 g; propano-sultona-1,3, 4,88 g.

10. Cuando la reacción se completa, se efectúa en medio reaccional una toma de muestra que se precipita en acetona acidificada con ácido clorhídrico diluido. Se recuperan 3 g de poliuretano sulfonado cuyo grado de sulfonación medio, determinado a partir del contenido en azufre, es de 19,4 % de los agrupamientos NH, lo que corresponde para la sulfonación, a un rendimiento de 97 %.

15. Se refrigera la mezcla reaccional a 5°C y se añaden lentamente 17 g de acrilonitrilo agitando vivamente y permaneciendo bajo atmósfera de argón. Se prosigue la agitación bajo argón a 5°C durante 2 horas tras el fin de la adición del acrilonitrilo. Tras acidificación del medio reaccional en frío con ácido clorhídrico diluido, se recupera el polímero por precipitación lenta en un gran exceso de una mezcla a volúmenes iguales de isopropanol y éter etílico, bajo energética agitación. Se recoge 49,5 g de un polímero blanco-amari-
20. llento que contiene 10,6 % de nitrógeno es decir 40,1 % de acrilonitrilo combinado, lo que corresponde, para el tratamiento con el acrilonitrilo, a un rendimiento de 78,5 %.

25. Este polímero es insoluble en agua y soluble en di-
30.

371609 1179



metilsulfóxido, la dimetilformamida, la dimetilacetamida y la N-metilpirrolidona.

Este polímero se mezcla a razón de 5 % en peso con relación al peso de mezcla, a un homopolímero de acrilonitrilo.

5.

Una solución al 20 % en peso de esta mezcla en dimetilformamida es límpida y muy homogénea. Puede colarse en un filme transparente.

10.

De la misma manera, el polímero obtenido en este ejemplo puede mezclarse a un copolímero a base de acrilonitrilo y cloruro de vinilideno, y que presenta 64 miliequivalentes de ácidos/Kg. La solución al 20 % en dimetilformamida de esta mezcla es igualmente límpida y dá lugar a un filme transparente por colada.

15.

EJEMPLO 6

20.

Se tratan 31,2 g del producto poliuretano utilizado en el ejemplo 5 en solución en 350 ml de dimetilformamida, según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, utilizando sin embargo las cantidades siguientes de reactivos: hidruro de sodio al 50 % en aceite, 2,88 g; propano-sulfona-1,3, 4,88 g.

25.

Efectuando una toma de muestra según el modo operatorio descrito en el ejemplo 5, se recuperan 2,5 g de poliuretano sulfonado cuyo grado de sulfonación medio, determinado a partir del contenido en azufre, es de 19 % de los agrupamientos NH, lo que corresponde, para la sulfonación, a un rendimiento del 95 %. La mezcla reaccional se trata después con acrilonitrilo, según el modo operatorio descrito en el ejemplo 5, pero utilizando sin embargo 8,5 g de acrilonitrilo.

30.

37¹²609



Al final de la operación se recogen 41 g de un polímero blanco-amarillento que contiene 10,1 % de nitrógeno, es decir 38,2 % de acrilonitrilo combinado, lo que corresponde para el tratamiento con el acrilonitrilo, a un rendimiento del 90,9 %.

5.

Este polímero es insoluble en agua y soluble en dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona.

Como el polímero del ejemplo 5, este polímero es compatible con los polímeros acrílicos y modacrílicos.

10.

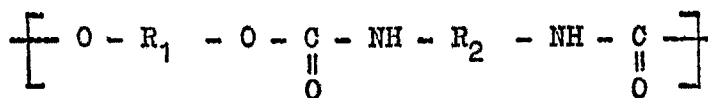
N O T A

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; 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 166.519, acciéndose 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 Baten- te de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para la obtención de compuestos macromoleculares; caracterizándose por lo siguiente:

15.

1.- Procedimiento para la obtención de compuestos macromoleculares cuya fórmula deriva de la de los poliuretanos constituidos por unidades de base de fórmula:

20.



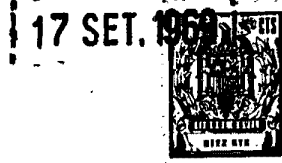
25.

en la que R₁ y R₂ designan radicales bivalentes hidrocarbonados

30.

371609

ó poliéteres que pueden ser macromoleculares, por reemplazamiento al menos parcial de los átomos de hidrógeno directamente ligados a los átomos de nitrógeno por radicales:



y eventualmente por radicales:



10. donde M representa un átomo de metal alcalino ó hidrógeno, siendo n un número entero superior o igual a 1, estando repartidas las unidades de naturaleza química diferente de forma estadística a lo largo de toda la cadena y el injerto de poliacrilonitrilo que puede estar parcialmente ramificado y/o ciclizado, caracterizado porque se trata, bajo
15. atmósfera inerte, un poliuretano, en un disolvente aprótico, de preferencia en solución homogénea, sucesivamente por un agente de metalación, con propano-sulfona-1,3, y eventualmente con acrilonitrilo.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente aprótico es la dimetilformamida y el agente de metalación es el hidruro de sodio.

- 3.- Procedimiento para la obtención de compuestos macromoleculares; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

17 SET. 1969

SOCIETE RHODIACETA.

A. GOMEZ ACEBO Y MODESTO
de Madrid Filiales F. Hernández Bahr