

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION	C
NO. C-07	
SUBCLASE	C

PATENTE DE INVENCION

Ref: Docket F-4212.

373674

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparación de oligómeros.

=====

Solicitante: UNIROYAL, INC., entidad norteamericana, residente en
1230 Avenue of the Americas, New York, New York 10020,
EE.UU. de A.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de oligómeros. De un modo más específico, el invento se refiere a oligómeros que tienen un esqueleto de átomos de carbono y grupos polares colgantes. Los oligómeros del invento pueden

5.



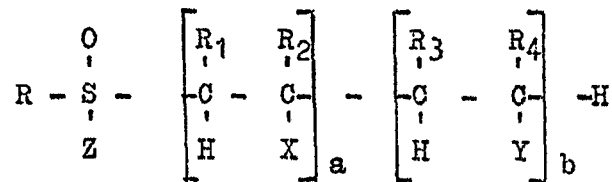
utilizarse como agentes tensioactivos, emulsificantes o espesadores.

5. Los oligómeros del invento son compuestos terminados en alquilsulfóxido o alquilsulfona con un esqueleto de 4 a 100 átomos de carbono además de los del grupo alquilo. Enlazados a los átomos de carbono de los oligómeros hay grupos polares colgantes. Por lo menos se encuentra presente un grupo polar por cada dos átomos de carbono en la cadena. Los oligómeros son en general hidrosolubles, bien por si mismos o en forma de las sales alcalinas correspondientes.
- 10.

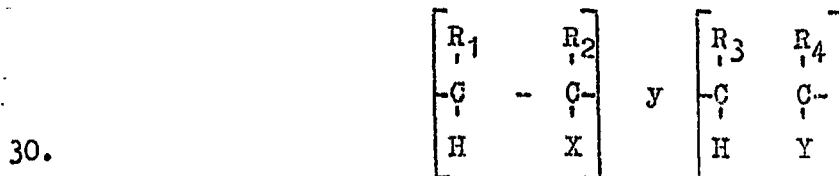
- El procedimiento de preparación de estos oligómeros da por resultado un producto que tiene una distribución de peso molecular muy estrecha o limitada. Así, el índice de polidispersidad, M_w/M_n , es siempre inferior a 2 y frecuentemente tan solo 1,4 a 1,5, determinado por la técnica cromatográfica de penetración en Gel.
- 15.

Genéricamente, los oligómeros pueden estar representados por la fórmula (I).

20.



- Según se puede observar, se comprenderá que la fórmula anterior no pretende representar la estructura real de los compuestos finales, por cuanto que las unidades estructurales
- 25.



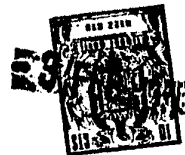
373674



Se encuentran distribuidas de una forma aleatoria en la molécula.

- En la fórmula genérica (I) anterior, R es un grupo alquilo y puede ser un grupo alquilo primario de cadena recta (normal), primario de cadena ramificada, secundario o terciario con 5 a 20 átomos de carbono, y preferiblemente 6 a 12 átomos de carbono, o mezclas de los mismos; Z es oxígeno o nada; (cuando Z no es nada, entonces el oligómero termina en alquilsulfóxido; cuando Z es oxígeno, entonces el poligómero termina en alquilsulfona); R₁ y R₃ pueden ser cada uno hidrógeno, grupos metilo, etilo o -COOH; R₂ y R₄ pueden ser cada uno hidrógeno, grupos metilo, etilo, -COOH o -CH₂COOH; Y es un grupo fuertemente hidrófilo y puede ser -COOH, -CONH₂, -CCH₃, -OC₂H₅, -CH₂OH, o -N-CH₂-CH₂-CH₂-CO; y X es o bien uno de los grupos fuertemente hidrófilos mencionados o es un grupo menos hidrófilo como puede ser -COOC₂H₄OH, -COOC₃H₆OH, -CONHCH₂OH, -CONHCH₃, -CONHC₂H₅, -CONHC₃H₇, -COOCH₃, -COOC₂H₅, -CN, -OOCCH₃, -OOC₂H₅, o -COOCH₂-CH-CH₂.
- 5.
- 10.
- 15.
20. Siempre debe haber presente por lo menos un grupo fuertemente hidrófilo, Y, pero no ha de haber presente necesariamente un grupo menos hidrófilo X.
25. El grado de polimerización, $a + b$, deberá encontrarse comprendido entre 2 y 50 aproximadamente, y preferiblemente entre 3 y 30 aproximadamente. La fracción molar del monómero que tiene el grupo funcional X, $a/(a+b)$, puede variar de 0 a 1 a menos que X sea un grupo menos hidrófilo, en cuyo caso la fracción molar deberá ser menor que 0,6, y preferiblemente menor que 0,55. La relación de a a b puede variar según deseen los expertos en la ma-
- 30.

- 4 - 373674



- teria, dependiendo principalmente de la hidrosolubilidad que se desee obtener en el oligómero o en sus sales. Por ejemplo, cuando el grupo menos hidrófilo es -CN o -CONHCH₂OH, es muy conveniente que la fracción molar sea de 0,3 a 0,5. Por otro lado, cuando esté presente uno de los otros grupos menos hidrófilos, la fracción molar de preferencia es inferior a 0,3.
- 5.

- El peso molecular de los oligómeros de este invento deberá ser menor que 5000, preferiblemente menor que 2000, pero mayor que 200.
- 10.

- Los oligómeros de este invento son hidrosolubles o se pueden hacer hidrosolubles fácilmente mediante su conversión en sales, por ejemplo mediante reacción con el óxido metálico apropiado, hidróxido metálico, hidróxido amónico, amina, etc. A pesar de que las sales de amonio, amonio sustituido, y de metal alcalino son ampliamente solubles, las sales de metal alcalinotérreo y metal pesado del Grupo III pueden ser también solubles, particularmente cuando se trata de oligómeros que tienen dos grupos fuertemente hidrófilos.
- 15.
- 20.

Son sales de particular interés las de sodio, potasio, amonio, calcio, zinc, magnesio, bario y las aminas de alquilo inferior y alcohol sustituidas tales como, v.g., monoetanolamina.

25. Un experto en la materia puede determinar fácilmente cual de los oligómeros del invento y cuales de sus sales son hidrosolubles.

Una clase particularmente preferida de oligómeros útiles como emulsificantes, tiene la fórmula:

30.
$$R-S(O)-(CH_2-CR_1COOH)_3-H \quad (II)$$

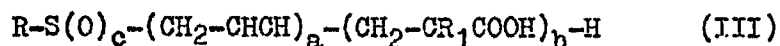
373674



en la que R es un grupo alquilo que tiene aproximadamente de 6 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo normal que tenga de 7 a 11 átomos de carbono aproximadamente, y mejor aún de unos 8 a 10 átomos de carbono;

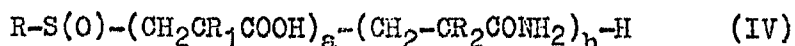
5. R_1 es hidrógeno o metilo; y b, el grado de polimerización, es aproximadamente de 2 a 50, preferiblemente de 2 a 30 aproximadamente, y mejor aún de 3 a 10 aproximadamente. Para utilizarse como emulsores, se puede emplear esta clase oligómeros donde solamente un pequeño porcentaje de los grupos ácidos haya sido neutralizado, por ejemplo con amoniaco, compuesto de amonio sustituido o hidróxidos de metal alcalino.

Otra clase preferida de oligómeros tiene la fórmula:



15. donde R es un grupo alquilo primario o secundario que tiene aproximadamente de 6 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo normal que tenga aproximadamente de 7 a 11 átomos de carbono, y mejor aún de 8 a 10 átomos de carbono aproximadamente; c es un entero, y es uno o dos; R_1 es hidrógeno o metilo; a + b, el grado de polimerización, es aproximadamente de 4 a 50, preferiblemente de 12 a 30 aproximadamente; y $a/(a+b)$ es de 0, a 0,6 y preferiblemente de 0,2 a 0,55. Para utilizarse como emulsores, esta clase de oligómeros puede convertirse en la sal hidrosoluble, v.g., sal de amonio o de metal alcalino.

Una clase preferida adicional de oligómeros tiene la fórmula:





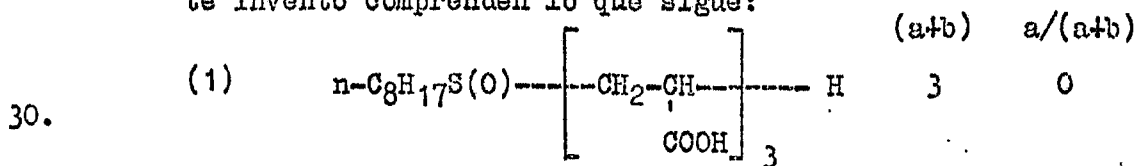
- en la que R es un grupo alquilo primario o secundario, preferiblemente un grupo alquilo normal que tenga de unos 6 a 20 átomos de carbono, y mejor aún de 7 a 12 átomos de carbono aproximadamente; R₁ es hidrógeno, metilo o -CH₂COOH; R₂ es hidrógeno o metilo; a+b, el grado de polimerización, es aproximadamente de 6 a 50, y preferiblemente de 12 a 30 aproximadamente; y a/(a+b) es aproximadamente de 0,075 a 0,40, y preferiblemente de 0,075 a 0,30 aproximadamente. Cuando se encuentra presente un
5. ácido monofuncional son preferibles las partes superiores de las escalas, mientras que con un ácido difuncional son preferibles las partes inferiores. Como esta clase de oligómeros es hidrosoluble, se pueden utilizar en su forma ácida o pueden convertirse en sus sales hidrosolubles según se ha descrito anteriormente.
- 10.
- 15.

Los oligómeros de este invento se preparan mediante la polimerización de adición de monómeros apropiados en presencia de mercaptanos alquílicos, seguido esto de oxidación, por ejemplo con peróxido de hidrógeno u ozono. Es preferible el uso de peróxido de hidrógeno u ozono como agente oxidante porque no forman subproductos ácidos o salinos, cuyos subproductos podrían producir posiblemente un efecto perjudicial en las propiedades de látex y comportamiento del producto final. El uso de persulfato potásico formaría sulfatos, mientras que los halógenos se convertirían en haluros.

20.

25.

Los ejemplos típicos de los oligómeros del presente invento comprenden lo que sigue:





37,3674
(a+b)

				a/(a+b)
(2)	$n-C_8H_{17}S(O)_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]$	3	0
(3)	$n-C_8H_{17}S(O)$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]$	4	0
(4)	$n-C_8H_{17}S(O)$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]$	6	0
(5)	$n-C_8H_{17}S(O)$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]$	10	0
(6)	$n-C_8H_{17}S(O)$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]$	3	0
(7)	$n-C_8H_{17}S(O)$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]$	3	0
(8)	$n-C_8H_{17}S(O)$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]$	3	0
(9)	$n-C_{10}H_{21}S(O)$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]$	3	0
(10)	$n-C_{12}H_{25}S(O)$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]$	3	0
(11)	$n-C_8H_{17}S(O)$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]$	3	0.50
		$\left[\begin{array}{c} \text{---CH---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]$	8	
(12)	$n-C_8H_{17}S(O)_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]$	8	0.50
		$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]$	8	
(13)	$n-C_{10}H_{21}S(O)$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]$	10	0.33
		$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]$	20	



373674

			(a+b)	a/(a+b)
(14)	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{S(O)}$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_8$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_8$	16 0.50
(15)	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{S(O)}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_{18}$	20 0.10
(16)	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S(O)}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_{18}$	20 0.10
(17)	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{S(O)}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_4$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_{16}$	20 0.20
(18)	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{S(O)}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_4$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_{36}$	40 0.10
(19)	$\pm\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{S(O)}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_{18}$	20 0.10
(20)	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{S(O)}$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_4$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_{16}$	20 0.20
(21)	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S(O)}$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_4$	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_{16}$	20 0.20

- 9 -
373674

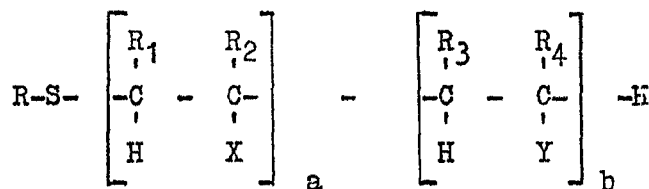


Así, los monómeros apropiados utilizados en la preparación de los oligómeros de este invento comprenden ácido acrílico, acrilonitrilo, acrilamida, ácido itacónico, ácido metacrílico, metacrilamida y otros, así como las mezclas de los mismos.

5.

Según se hizo observar anteriormente, los oligómeros del presente invento pueden prepararse mediante polimerización de adición de los monómeros apropiados en presencia de mercaptanos alquílicos, seguido de oxidación con peróxido de hidrógeno u ozono. Según se describe en nuestra solicitud pendiente número de serie 547.743. La polimerización de adición da por resultado un oligómero terminado en alquilsulfuro de la fórmula

10.



en la que R, R₁, R₂, R₃, R₄, X, Y, a, y b tienen las definiciones ya expuestas.

15.

Entonces el oligómero terminado en alquilsulfuro anterior se oxida para formar el sulfóxido o sulfona correspondientes. La oxidación se efectúa preferiblemente mediante el uso de peróxido de hidrógeno u ozono como agente oxidante. Cuando se desea obtener un sulfóxido, se emplea un equivalente molar de peróxido de hidrógeno u ozono por equivalente molar de azufre. Cuando se desea obtener una sulfona, se emplean dos equivalentes molares del peróxido de hidrógeno u ozono por equivalente molar de azufre.

20.



5. La oxidación se realiza convenientemente a una temperatura comprendida entre 30 y 90°C aproximadamente, preferiblemente entre unos 50 a unos 70°C. El tiempo de reacción puede variar ampliamente, v.g., desde 1 hora hasta 24 horas. En general, cuanto más baja sea la temperatura, tanto mayor será el tiempo necesario. Es preferible que el tiempo de reacción sea de 1 a 2 horas aproximadamente.

10. Como el oligómero terminado en alquilsulfuro es hidrosoluble, bien de por sí o en su forma de sal de metal alcalino, es conveniente llevar a cabo la reacción con el oligómero en solución acuosa. Es conveniente que la concentración de oligómeros en la solución sea de aproximadamente un 10 a 50 % en peso, preferiblemente de un 30 a 45 % en peso aproximadamente.

15. Cuando se emplea peróxido de hidrógeno como agente oxidante, es preferible en general utilizar una solución acuosa del mismo. Cuando se emplea ozono como agente oxidante, normalmente supone una ventaja emplear un chorro de aire-ozono.

20. El procedimiento para producir los oligómeros terminados en sulfóxido y terminados en sulfona del presente invento se ilustra adicionalmente en los ejemplos que siguen, vease en particular los ejemplos I - III.

25. Los ejemplos que siguen ilustrarán adicionalmente nuestro invento. A menos que se indique lo contrario, todas las partes se dan en peso.

EJEMPLO I

30. Se prepararon polímeros de peso molecular bajo (v. g., oligómeros) de este invento y que tenían la fórmula

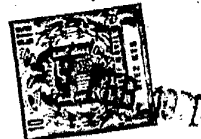
- 3 FEB 1964

373674

general, alquil-S(O)-(ácido acrílico)_p-H o alquil-S-(O)₂-
-(ácido acrílico)_p-H, en metanol empleando persulfato
amónico como iniciador, y se oxidaron con peróxido de hi-
drógeno después de haberse separado el metanol por desti-
lación y haberse reemplazado por agua.

5. El procedimiento general empleado fué añadir áci-
do acrílico, mercaptano alquilo, y disolvente de metanol
a un matraz de reacción que se sumergió en un baño de
agua con termostato equipado con un embudo de adición,
un termómetro, un agitador, un condensador refrigerado
por agua y una entrada de nitrógeno. Se agitó la solu-
ción, se dió comienzo al flujo de nitrógeno y se calen-
tó el contenido del matraz. Cuando se alcanzó la tempe-
ratura de reacción deseada, en este ejemplo 29°C, se in-
trodujo una solución del iniciador en metanol a una velo-
cidad regulada en el matraz por el embudo de adición. La
reacción es exotérmica, de forma que la temperatura del
sistema en reacción se eleva por encima de la temperatu-
ra del baño. Cuando finaliza la reacción, no hay dife-
rencia entre las temperaturas de los reactivos y el baño.
Entonces se transfirió el sistema de reacción a un con-
junto de destilación que podía funcionar a presión redu-
cida y estaba equipado con un chorro de vapor que condu-
cía a la fase líquida del recipiente de destilación. Se
añadió agua al sistema de reacción, se calentó el reci-
piente con vapor de agua externo y se practicó el vacío.
Esto hizo que apareciera metanol en el recipiente de des-
tilación. Cuando se hubo detenido la destilación se vol-
vió a poner el sistema a presión atmosférica y se intro-
dujo vapor a través del surtidor. Esto hizo que se des-

373674



- tilara agua con trazas de metanol cuando la temperatura alcanzó 100°C. Se enfrió el sistema de reacción aproximadamente 50°C y se añadió un mol de peróxido de hidrógeno, como una solución acuosa al 30 %, por cada átomo-gramo de azufre en el material. Esta adición de H₂O₂ que reaccionó para formar el producto alquil-S(O)-(ácido acrílico)_p-H, se efectuó lentamente de forma que la reacción exotérmica resultante no excedió de un aumento de temperatura de 15°C. El sistema se mantuvo a 60°C aproximadamente durante una hora después de terminar de añadir el peróxido de hidrógeno y después se dejó enfriar a la temperatura del ambiente. Para mantener la homogeneidad de esta solución acuosa del oligómero a la temperatura del ambiente, fué necesario en algunos casos neutralizar algunos de los grupos ácidos con hidróxido de potasio u otro material básico como es el hidróxido de sodio o amoniaco. El producto se convirtió en alquil-S(O)₂-(ácido acrílico)_p-H añadiendo otro mol de peróxido de hidrógeno por cada átomo-gramo de azufre y calentando el producto a 90-100°C durante una hora.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Experimento 1 - preparación de n-octil-S(O)-ácido acrílico)₃-H:

Se añadieron al matraz de reacción los materiales que siguen:

25. 288 g, (4,0 moles) de ácido acrílico
 194,7 g, (1,33 moles) de mercaptano de n-octilo
 207 g, de metanol.

Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, se inició la reacción a la temperatura de reacción introduciendo una solución al 0,8 % de (NH₄)₂S₂O₈/metanol a

30.

373674

23 FEB 1978



una velocidad de 7,4 g/hora. La temperatura de reacción alcanzó 35°C durante las primeras 3,5 horas y gradualmente volvió a la temperatura del baño. Al cabo de 6 horas se dejó de añadir solución iniciadora. El sistema de reacción era ligeramente turbio pero fluido. Una determinación del contenido de sólidos mostró una conversión del 99,1 % de reactivos a producto.

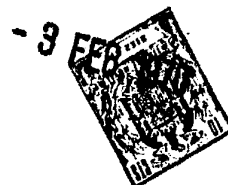
- 5.
- De este sistema de reacción, un 93,3 % se transfirió al recipiente de destilación y se eliminó metanol siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Se enfrió el producto y se añadieron 109 g, de peróxido de hidrógeno al 36,1 %. Una hora después de finalizada la reacción exotérmica, se añadió suficiente KOH al 20 % para neutralizar un 5 % de los grupos ácidos. El producto resultó ser una solución transparente con un 31,4 % de sólidos.
- 10.
- 15.

Experimento 2 - Preparación de n-octil-S(O)₂-(ácido acrílico)₃-H.

- 20.
- Se depositaron en el aparato de destilación 958,2 g, de la solución con un 31,4 % de sólidos del producto procedente del experimento 1 y se añadieron 72,5 g, de peróxido de hidrógeno acuoso al 36,1 %. Este sistema se calentó entonces con vapor de agua externo a una temperatura de 94°C y después con vapor de agua interno a 98°C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Al enfriarse, la solución mostró una pequeña cantidad de precipitado que se eliminó por dilatación. La solución filtrada tenía un 18,9 % de sólidos.
- 25.

- 30.
- Los oligómeros de los experimentos 1 y 2 de este ejemplo eran tensioactivos, según demostraron las medi-

373674



ciones de tensión superficial en soluciones acuosas diluidas de los mismos, en las que un 5 %, un 15 %, o un 25 % de sus grupos ácidos se neutralizaron con KOH. Estos datos, expuestos en la tabla I, demuestran que el

5. oligómero terminado en alquilsulfona (experimento 2) es ligeramente más tensioactivo, en las concentraciones más elevadas, que el oligómero terminado en alquilsulfóxido (experimento 1).

T A B L A 1

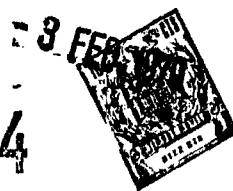
Tensión superficial de soluciones acuosas de n-Octil-S(O)-(ácido acrílico)₃-H y n-Octil-S(O)₂-(ácido acrílico)₃-H en diversas concentraciones y neutralización con KOH.

% de concentración	10 %	5 %	1 %	0,5 %	0,1 %	0,05 %
	Tensión superficial, d/cm					
n-Octil-S(O)-(ácido acrílico) ₃ -H						
5 % Neutralizado	33	35	34	36	47	44
15 % Neutralizado	35	34	33	33	44	42
25 % Neutralizado	34	35	34	35	45	42
n-Octil-S(O) ₂ (ácido acrílico) ₃ -H						
5 % Neutralizado	31	32	30	31	45	48
15 % Neutralizado	31	31	32	31	45	50
25 % Neutralizado	31	33	30	36	47	49

Experimento 3 - n-Octil-S(O)-(ácido acrílico)₄-H:

10. Siguiendo el procedimiento descrito en el experimento 1, se añadieron al matraz de reacción 109,5 g, (0,75 mol) de mercaptano de n-octilo, 216 g, (3,0 moles)

373674



de ácido acrílico y 139,5 g de metanol. El iniciador, que era $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /metanol al 0,8 %, se añadió en un periodo de seis horas y totalizó 16,3 g. La conversión de reactivos a productos fué del 95,8 %. Entonces se

5. separó un 95,3 % de este producto de reacción y se oxidó con 81 g de peróxido de hidrógeno al 30 %. El producto final, cuando se neutralizó un 1 % de los grupos ácidos con KOH, fué una solución transparente y tenía un 29,2% de sólidos.

10. En la tabla 2 se exponen experimentos adicionales en los que se preparó $\text{R-S(O)}-(\text{ácido acrílico})_b\text{-H}$, empleándose en todos ellos el mismo procedimiento general descrito anteriormente.

T A B L A 2

Preparación de $\text{R-S(O)}-(\text{ácido acrílico})_b\text{-H}$

Nº de experimento	4	5	6	7	8(a)	9	10	11	12
Átomos de carbono en R	8	8	8	8	8	8	8	10	12
Configuración de R (c)	n	n	n	n	n	p	t	n	n
b	2,5	3,5	6	10	3	3	3	3	3
Ácido acrílico cargado, g.	227	252	216	144	258(a)	288	288	216	216
Mercaptano cargado, g	184	146	73	29	146	195	195	174	202
Metanol cargado, g	176	171	124	282(d)	146	207	207	167	179
Solución iniciadora (e), g	40	45	12	d	32	30	33	24	20
Tiempo de reacción, horas	3,3	6,7	4,3	7,0	5,5	5,5	5,0	4,7	4,5
% de conversión	93	97	99	97	82	95	85	94	94
Solución final, % de sólidos	52	46	28	9	47	34	28	30	19
% de grupos ácidos neutralizados con KOH	5,0	2,5	0,0	0,0	5,0	8,0	50	25	100
Apariencia (f)	C	C	C	M	M	C	H	M	H

373674



- (a) Se utilizó ácido metacrílico en lugar de ácido acrílico.
- (c) Configuración del grupo alquilo respecto al átomo de azufre. n es normal (cadena no ramificada con enlace primario de azufre); p es primario (cadena ramificada con enlace primario de azufre); t es enlace terciario de azufre.
5. (d) Se utilizó alcohol isopropílico. El sistema iniciador fué 1 g, de peróxido de lauroilo y 0,25 g de N,N-dimetilanilina.
10. (e) La solución iniciadora fué un 0,8 % de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en metanol.
- (f) C es transparente; H es turbio; M es lechoso.

EJEMPLO II

15. Se prepararon polímeros de peso molecular bajo (v.g., oligómeros) de este invento y que tenían la fórmula general $n\text{-alquil-S-(O)}_c\text{-(acrilonitrilo)}_a\text{-(ácido acrílico)}_b\text{-H}$ en metanol o alcohol isopropílico utilizando per sulfato de amonio o peróxido de lauroilo como iniciador,
20. y se oxidaron con peróxido de hidrógeno antes o después de haberse separado en alcohol por destilación y haberse reemplazado por agua.

- El procedimiento general consistió en añadir el ácido acrílico, acrilonitrilo, mercaptano de n-alquilo y metanol a un matraz que se sumergió en un baño de agua con termostato equipado según se ha descrito en el ejemplo I. La adición continua de la solución iniciadora de persulfato de amonio para hacer que continuara la reacción y los cambios concomitantes en la temperatura del sistema
25. de reacción hasta alcanzar el final aparente de esta oli-
- 30.

- 17 -
373674



gomiración fueron también según se describe en el ejemplo I.

5. Cuando se utilizó peróxido de lauroilo como iniciador, se añadió en seco a la mezcla de reacción, bien de una vez o en unos cuantos incrementos. Normalmente el peróxido de lauroilo se activó añadiendo N,N-dimetilani-
lina. El sistema de reacción se oxidó con peróxido de hidrógeno empleando uno o dos moles de peróxido de hidrógeno por átomo-gramo de azufre, antes de haberse separado
10. el metanol por destilación y reemplazado por agua, pero preferiblemente esta oxidación se efectuó después de la destilación.

- El conjunto de destilación fué como el descrito en el ejemplo I, a excepción de que el chorro o surtidor interno podía hacerse subir de forma que un chorro de aire incidiera sobre la superficie del líquido en la marmita.
15.

- Como el sistema de reacción, así como el producto, no eran hidrosolubles hasta después de haberse neutralizado algunos de los grupos ácidos, se añadió suficiente solución acuosa de KOH para neutralizar por lo menos el 70 %
20. de los grupos ácidos, al sistema de reacción en el momento de transferir el producto al alambique. Se calentó el contenido de la marmita y se eliminó la mayor parte de metanol, bien reduciendo la presión o aspirando aire sobre la superficie del líquido en la marmita. No obstante,
25. se introdujo finalmente vapor de agua en el líquido y esto hizo que se apareciera agua y trazas de metanol en el recipiente al alcanzar la temperatura de la marmita el punto de ebullición del agua. El líquido remanente en la
30. marmita se enfrió hasta alcanzar aproximadamente una tem-

373674



- peratura de 50°C y se añadió peróxido de hidrógeno acuoso suficiente para oxidar cada sulfuro a sulfóxido. Se observó una reacción exotérmica al realizar esta adición y al cabo de una hora después de haber finalizado, se separó el producto que tenía de un 20 % a un 50 % de sólidos y era macroscópicamente homogéneo. El sulfóxido se convirtió en la sulfona añadiendo a la solución un mol de peróxido de hidrógeno acuoso por cada átomo-gramo de azufre y calentando la mezcla a aproximadamente 90°C durante una hora poco más o menos.

Experimento 1 - Preparación de n-octil-S(O)-(acrilonitrilo)g-(ácido acrílico)g-H y n-octil-S(O)2-(acrilonitrilo)g-(ácido acrílico)g-H.

- Se añadieron al matraz de reacción los materiales que siguen:

- 216 g, (3 moles) de ácido acrílico,
- 159 g, (3 moles) de acrilonitrilo,
- 54,8 g, (0,375 mol) de mercaptano de n-octilo,
- 61,5 g, de metanol.

20. Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente se inició la reacción a 28°C introduciendo un 0,8 % de (NH₄)₂S₂O₈ en metanol a la velocidad necesaria para añadir 119 g, en un periodo de 6,8 horas. La temperatura del sistema de reacción se mantuvo dentro de la escala de 33-38°C, pero durante la última 1,5 horas, se elevó la temperatura del baño a 35°C. El líquido amarillento transparente resultante pesaba 628,6 g, y mostró una conversión del 97,8 % por determinación del contenido de sólidos. 508,3 g de este producto de la reacción se transfirieron al alambique y se añadió solución acuosa de KOH suficiente para

373674



- neutralizar un 72 % de los grupos ácidos. Se eliminó metanol, primero aspirando aire sobre la superficie del líquido y después introduciendo vapor de agua en el líquido. Cuando la densidad relativa del destilado hubo alcanzado un valor de 0,994, se puso de evidencia que la eliminación de metanol había sido completa. El residuo, de la marmita pesaba ahora 1460 g, era homogéneo y contenía un 23,3 % de oligómero terminado en alquilsulfuro. Una parte de esta solución se destiló a un 10 % de oligómero, que mostró un pH de 5,6. Añadiendo KOH a otras partes y diluyendo después, se prepararon soluciones oligómeras al 10 % con pH de 6,0, 6,5 y 9,0. Los derivados de sulfóxido y sulfona se prepararon a partir de estas soluciones al 10 % añadiendo la cantidad apropiada de peróxido de hidrógeno y calentando la mezcla con vapor de agua atmosférico durante una hora. Estas soluciones del producto oxidado se diluyeron a un 8 % de oligómero.
- 5.
- 10.
- 15.
20. Experimento 2 - Preparación de n-R-S(O)₂-(acrilonitrilo)₈-(ácido acrílico)₁₂-H donde R es una mezcla de n-Octilo y n.Dodecilo en una relación Molar de 99/1.

Se añadieron al matraz de reacción los materiales que siguen:

25. 121,0 g, (1,68 mol) de ácido acrílico
59,4 g, (1,12 moles) de acrilonitrilo
10 % de una mezcla de 20,24 g, (0,1386 mol) de mercaptano de n-octilo y
0,28 g, (0,0014 mol) de mercaptano de n-dodecilo
56 g, de alcohol isopropílico
30. 1,4 g, de peróxido de lauroilo.

- 20
373674

El conjunto de matraz de reacción se colocó en un baño con termostato a 50°C y se dió comienzo al flujo de nitrógeno. Al cabo de 23 minutos comenzó la reacción según indicó una ligera reacción exotérmica. En la tabla 3 se exponen las observaciones y adiciones.

T A B L A 3

Observaciones y adiciones en el experimento 2 del ejemplo II.

<u>Tiem po min. ^{SE}</u>	<u>Temperatura de reacción °C</u>	<u>% de Conversión por % de sólidos</u>	<u>% de mercaptanos mezclados añadidos</u>	<u>Otra manipu- lación, adición</u>
30	49,2		10	
50	48,8	13		
60	48,8		10	
75	48,2		10	
95	48,2	46		
120	48,0	59		
127			10	
155	47,8		10	
162	48,0	59		
200			10	15g, alcohol isopropílico
230	48,0	79		20g, alcohol isopropílico
234				26,2g, ácido acrílico y 2,67g, mezcla de mercaptanos
251			10	15 g, alcohol isopropílico
277			10	
300	47,7	78		
305			10	10 g, alcohol isopropílico
360		86		38 g, alcohol isopropílico

^{SE} Desde el comienzo de la reacción.



Se dejó reposar la masa de reacción hasta el día siguiente y entonces demostró tener un 57,5 % de sólidos, lo cual indicó un 95,8 % de conversión. Para la separación, se mezclaron 228,7 g de este producto de reacción, que contenía 131,5 g del oligómero terminado en alquilsulfuro, con 33 g de hidróxido de potasio y 550 g de agua. Esta mezcla se separó al vacío a 90°C y dió 100 cc de destilado transparente.

5.

El residuo del matraz se diluyó a un 10 % de oligómero terminado en alquilsulfuro y esta solución tenía un pH de 6,5 y era ligeramente turbia. Este oligómero se convirtió en oligómero terminado en alquilsulfona mezclando 500 g, de la solución al 10 % con 8,3 g de peróxido de hidrógeno al 30 %, calentando la mezcla en vapor de agua atmosférico durante una hora, separando 10 g de agua, enfriando, ajustando el pH a 6,5 con hidróxido de potasio al 20 % y diluyendo al 10 % de oligómero terminado en alquilsulfona.

10.

15.

En la tabla 4 queda demostrado que ambos oligómeros terminados en alquilsulfuro y alquilsulfona eran emulsores, lo cual da mediciones de tensión superficial en varias concentraciones. El oligómero terminado en alquilsulfuro parece ser más tensioactivo que su derivado oxidado en las concentraciones menores.

20.



T A B L A 4

Tensión superficial de varias soluciones acuosas de n-R-S-(acrilonitrilo)₈-(ácido acrílico)₁₂-H y su sulfona, donde R es una mezcla molar 99/1 de n-Octilo y n-Dodecilo, a un pH de 6,5, neutralizada con KOH.

<u>% de concentración</u>	<u>10 %</u>	<u>5 %</u>	<u>1 %</u>	<u>0,5 %</u>	<u>0,1 %</u>
	<u>Tensión superficial, d/cm</u>				
n-R-S-(acrilonitrilo) ₈ -(ácido acrílico) ₁₂ -H	32	29	37	43	53
n-R-S-(O) ₂ -(acrilonitrilo) ₈ -(ácido acrílico) ₁₂ -H	30	30	44	49	59
<u>Experimento 3 - n-Decil-S(O)-(acrilonitrilo)₁₀-(ácido acrílico)₂₀-H.</u>					

5. Siguiendo el procedimiento del experimento 1, se añadieron al matraz de reacción 288 g, (4 moles) de ácido acrílico, 106 g (2 moles) de acrilonitrilo, 34,8 g (0,2 mol) de mercaptano de n-decilo y 166,5 g de metanol. Este sistema de reacción se puso en equilibrio con el baño a 28°C y se añadió la solución iniciadora (0,8 % de (NH₄)₂S₂O₈ en metanol) a la velocidad necesaria para efectuar la
10. adición de 134,6 g en 6,5 horas. La temperatura de la reacción se mantuvo en la escala de 33-38°C, aún cuando las últimas dos horas de la reacción fué necesario elevar la temperatura del baño a 35°C. El producto de la reacción pesaba 721,4 g y su contenido de sólidos indicó
15. que se había un 98,0 % de conversión. Para eliminar el metanol, se colocaron 611,2 g de este producto de reacción en el alambique y 26,0 g de nódulos de KOH al 85 % se disolvieron en 700 g de agua y se añadió la mezcla. Esta cantidad de base neutralizó un 72 % de los grupos ácidos.

373674



- El metanol se eliminó por medio de un chorro de aire y vapor de agua hasta que la densidad relativa del destilado alcanzó un valor de 0,998. El residuo de la marmitta pesaba 1374 g y tenía un contenido de oligómero del 26,0 %. Para oxidar el oligómero, la cantidad de esta solución que contenía 60 g, del oligómero se diluyó con agua hasta alcanzar 600 cc y se calentó esta solución a 50°C. Al añadir 3,6 g, de peróxido de hidrógeno al 30 % se observó una reacción exotérmica de 0,4°C. El pH de esta solución era de 5,7.
- 5.
- 10.

Experimento 4 - n-Decil-S(O)-(acrilonitrilo)₈-(ácido acrílico)₈-H.

- Siguiendo el procedimiento del experimento 1, se añadieron al matraz de reacción 216 g (3 moles) de ácido acrílico, 159 g (3 moles) de acrilonitrilo, 65,2 g (0,375 moles) de mercaptano de n-decilo y 61,5 g de metanol. Este sistema de reacción se puso en equilibrio con el baño a 28°C y se añadió la solución iniciadora (0,8 % de (NH₄)₂S₂O₈ en metanol) a la velocidad necesaria para añadir 142,6 g, en un periodo de 6,7 horas. La temperatura de la reacción osciló de 30 a 36°C durante las primeras cuatro horas de la reacción. Durante las últimas 2,7 horas, se elevó la temperatura del baño a 35-36°C y la temperatura de la reacción alcanzó 38°C, descendiendo después a 36°C. El producto de la reacción pesaba 641,5 g y mostró, por determinación de sólidos, una conversión del 95,8 %. Se depositaron en el alambique 569,4 g de este producto de reacción y 124,8 g de KOH al 85 % disuelto en 868 g de agua. Se eliminó el metanol, primero con chorro de aire y después por medio de vapor de agua. La densidad
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



373674

relativa del destilado alcanzó un valor de 0,998 cuando se hubieron recogido 400 cc. En el residuo de la marmitta había un 21,9 % del oligómero que tenía un pH de 5,7. Esta solución oligómera se diluyó a un 10 % de oligómero y se calentó a 50°C. Se añadieron 6,1 g de peróxido de hidrógeno al 30 % y se observó una reacción exotérmica de 1,0°C. Al cabo de una hora a 50°C, la solución de la reacción se dejó enfriar a la temperatura del ambiente.

5.

Experimento 5 - Preparación de n-Octil-S-(O)₂-(acrilonitrilo)₈-(ácido acrílico)₈-H por oxidación con Ozono.

10.

Una solución acuosa del oligómero, n-octil-S-(acrilonitrilo)₈-(ácido acrílico)₈-H, que se había neutralizado casi completamente y separado, contenía 11,8 g (8,14 milimoles) del oligómero neutralizado en 91 cc de solución. A esta solución se añadieron 200 cc de agua y después se hizo reaccionar con 16,3 milimoles de O₃ contenido en O₂ en un recipiente de ozonación equipado con un colector de KI. Fué necesario añadir el O₃ en porciones de un cuarto y dejar que se asentara la espuma antes de añadirse más. El O₃ fué absorbido cuantitativamente puesto que no hubo coloración del KI. El producto era una solución acuosa del oligómero terminado en n-octilsulfona.

15.

20.

EJEMPLO III

25.

Se prepararon polímeros de peso molecular bajo (v. g., oligómeros) del invento que tenían la fórmula general alquil-S(O)-(A)_a-(acrilamida)_b-H, representando (A) un ácido carboxílico polimerizable, cuyo preparados se efectuó en alcohol isopropílico, sirviendo como iniciador peróxido de lauroilo, y sirviendo como activador N,N-dimetilani-

30.

373674



- lina, para dar como producto intermedio un precipitado que se lavó con alcohol, se secó en un chorro de aire, se disolvió en agua y óxido mediante peróxido de hidrógeno. El aparato utilizado para la oligomerización se describe en el ejemplo I. El producto era un precipitado fino en este sistema de reacción y se separó por filtración a través de un filtro de papel. El precipitado retenido se lavó con alcohol isopropílico y se secó aspirando aire a través del mismo. Para la oxidación se empleó de nuevo el aparato utilizado para la oligomerización. El polvo seco se disolvió en agua y se depositó en el recipiente de reacción. La solución alcanzó el equilibrio con el baño a 50°C y se añadió suficiente peróxido de hidrógeno acuoso para oxidar cada enlace de sulfuro a sulfóxido. Una vez fría, la solución del oligómero estaba dispuesta para utilización.
- 5.
- 10.
- 15.

Experimento 1 - Preparación de n-octil-S(O)-(ácido itacónico)₂-(acrilamida)₁₈-H.

- Los materiales que siguen se añadieron al matraz de reacción:
- 20.

512,2 g, (7,214 moles) de acrilamida
104,2 g, (0,8015 mol) de ácido itacónico
58,5 g, (0,4008 mol) de mercaptano de n-octilo
12,0 g, de peróxido de lauroilo

25.

2525 cc. de alcohol isopropílico.

- El matraz se colocó en un baño con termostato a 37°C, sirviendo dicha colocación inicial como tiempo de referencia. La temperatura de la reacción fué de 35,2°C a los 35 minutos y se añadieron 4 g de N,N-dimetilanilina.
- 30.
- na. Al cabo de 90 minutos, la temperatura de la reacción



- alcanzó 41,0°C y se añadieron 19,6 g (0,1344 mol) de mercaptano de n-octilo. La temperatura de la reacción era de 43,8°C a los 125 minutos y se añadieron 6 g de peróxido de lauroilo. Se añadió N,N-dimetilanilina (4 g) a
5. los 145 minutos, cuando el contenido del matraz se encontraba a 44,5°C. La temperatura de la reacción alcanzó su punto cumbre de 45,0°C entre los 150-160 minutos, después descendió continuamente y alcanzó 37,0°C a los 255 minutos, y no cambió durante los treinta minutos siguientes.
10. El sistema de reacción se filtró al vacío a través de un filtro de papel. Se formó una suspensión acuosa espesa con el precipitado en metanol que se había calentado a 60°C y se filtró de nuevo. El precipitado se lavó con 700 cc de metanol y se secó hasta el día siguiente aspirando aire a través del mismo. Al día siguiente, el precipitado pesaba 627 g, lo cual indicó un rendimiento del 90 %. Parte del producto se disolvió en agua con hidróxido de calcio suficiente para neutralizar la mitad de los grupos ácidos para preparar de este modo una solución acuosa al 10 % que tenía una tensión superficial de 52,7 d/cm y, de este modo, fué un agente tensioactivo. El producto (130,8 g) se disolvió en 415 g de agua y depositó en un matraz agitado en un baño con termostato a 49,0°C. Cuando el contenido del matraz alcanzó el equilibrio con el baño, se añadieron 7,54 g de peróxido de hidrógeno al 35 % y se observó una reacción exotérmica de 0,7°C. Después de fría, la solución contenía un 24,8 % de oligómero. La solución mostró una tensión superficial de 41 d/cm y una viscosidad de 15 cps.
- 25.
30. Experimento 2 - Preparación de n-dodecil-S(O)-(ácido ita-

373674



cónico)₂-(acrilamida)₁₃-H.

- Se depositaron en una botella de soda con cápsula metálica 63,9 g (0,9 mol) de acrilamida, 13,0 g (0,1 mol) de ácido itacónico, 10,1 g (0,05 mol) de mercaptano de n-dodecilo, 1,5 g de peróxido de lauroilo y 275,7 g de isopropanol. La fase de vapor en la botella se eliminó con una descarga de nitrógeno y se unió la cápsula metálica. Se imprimió rotación a la botella, a modo del rayo de una rueda, durante 24 horas en un baño con termotato a 50°C. Se filtró al vacío el sistema de la reacción y el producto precipitado se lavó con 300 cc de alcohol isopropílico y 300 cc de acetona. El producto se secó aspirando aire a través del mismo durante 24 horas. Pesaba 84,4 g lo cual indicó un 97 % de rendimiento. Este producto (52,0 g) se disolvió en 301,4 g de agua y se depositó en un matraz agitado que se colocó en un baño a 49,0°C. Cuando el contenido del matraz se encontraba a la temperatura del baño, se añadieron 2,84 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 35,8 % y se observó una reacción exotérmica de 0,4°C. Al cabo de una hora se separó y embotelló la solución que contenía un 14,7 % de oligómero. La solución tenía una tensión superficial de 44 d/cm y una viscosidad de 12 cps.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Experimento 3 - Preparación de n-octil-S(O)-(ácido itacónico)₄-(acrilamida)₁₆-H.

- En un matraz de reacción se depositaron 74,7 g (1,052 mol) de acrilamida, 31,6 g (0,263 mol) de ácido itacónico, 9,6 g (0,0658 mol) de mercaptano de n-octilo, 2,0 g de peróxido de lauroilo y 460 cc de alcohol isopropílico. En el tiempo de referencia el matraz se colocó
- 25.
- 30.

REC-1176

373674

- en un baño con termostato a $40,0^{\circ}\text{C}$. A los 18 minutos se añadió N,N-dimetilanilina (1,3 g). La temperatura de la reacción se elevó a $41-42^{\circ}\text{C}$ y al llegar los tiempos a 50, 87 y 133 minutos, se añadieron 1 g de peróxido de lauroilo y 0,7 g de N,N-dimetilanilina. A los 220 minutos se filtró al vacío el sistema de reacción y se secó el precipitado en un chorro de aire hasta alcanzar un peso constante de 95,9 g, lo cual indicó un rendimiento de 82,7 %. Este producto (29,0 g) se disolvió en 203 g de agua y se depositó en un matraz agitado que se había colocado en un baño a $49,0^{\circ}\text{C}$. Se observó una reacción exotérmica de $0,4^{\circ}\text{C}$ cuando se añadió al matraz 1,5 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 35,8 %.

- El producto de reacción se mantuvo en el matraz durante una hora y mostró un 12,75 % de oligómero en solución. Esta solución tenía una tensión superficial de 38 d/cm y una viscosidad de 10 cps.

Experimento 4 - Preparación de n -octil-S(O)-(ácido itacónico)₄-(acrilamida)₃₆-H.

- Se cargaron en el matraz de reacción 503,2 g (7,087 moles) de acrilamida, 102,4 g (0,7875 mol) de ácido itacónico, 28,7 g (0,1969 mol) de mercaptano de n -octilo, 11,8 g de peróxido de lauroilo y 2481 cc de alcohol isopropílico. En el tiempo de referencia se colocó el matraz en un baño con termostato a 40°C . Al cabo de 25 minutos se añadieron 4 g de N,N-dimetilanilina. La temperatura de reacción alcanzó $40,2^{\circ}\text{C}$ a los 95 minutos y se añadieron 4 g de N,N-dimetilanilina. A los 120 minutos la temperatura de la reacción alcanzó el punto cumbre de $42,2^{\circ}\text{C}$ y después descendió a 36°C a los 380 minutos. El

373674



- producto de reacción se separó por filtración al vacío, se lavó con 1250 cc de acetona y se secó en un chorro de aire hasta un peso de 544 g comparado con el teórico de 634,3 g. Este producto (100,5 g) se disolvió en 410 g de agua y se colocó en un matraz agitado en un baño con termostato a 49,0°C. La adición de 2,96 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 35,8 % produjo una reacción exotérmica de 0,7°C. La solución resultante contenía un 20,2 % de oligómero y tenía una tensión superficial de 34 d/cm y una viscosidad de 9 cps.
- 5.
- 10.

Experimento 5 - Preparación de n-octil-S(O)-ácido itacónico)1,125-(acrilamida)13,875-H.

- En un matraz de reacción se depositaron 408,0 g (5,7464 moles) de acrilamida, 60,6 g (0,4659 mol) de ácido itacónico, 60,5 g de mercaptano de n-octilo, 15,5 g de peróxido de lauroilo y 2586 cc de alcohol isopropílico. El matraz se colocó en un baño con termostato a 40°C en el tiempo de referencia. A los 33 minutos se añadieron 2,4 g de N,N-dimetilanilina. La temperatura de la reacción aumentó a 42,0°C a los 95 minutos y se añadieron 2,4 g de N,N-dimetilanilina. La temperatura cumbre de la reacción de 43,5°C se alcanzó a los 115 minutos y después descendió de una forma continua hasta alcanzar 36,0°C a los 270 minutos. El producto precipitado se separó por filtración al vacío, se lavó con 1300 cc de acetona y se secó en chorro de aire a un peso de 400 g, siendo el rendimiento teórico de 529 g. Se disolvieron 106,0 g de este producto en 420 g de agua y se depositaron en un matraz agitado en un baño con termostato 49,0°C. Al añadir 7,87 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 35,8 % se observó una reacción exotér
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

373674



mica de $0,7^{\circ}\text{C}$. La solución resultante contenía 20,9 % de oligómero, teniendo la solución una tensión superficial de 42 d/cm y una viscosidad de 13 cps.

Experimento 6 - Preparación de t-octil-S(O)-(ácido itacónico)₂-(acrilamida)₁₈-H.

5.

En un matraz de reacción se depositaron 96,5 g (1,36 moles) de acrilamida, 19,6 g (0,151 mol) de ácido itacónico, 11,0 g (0,076 mol) de mercaptano de t-octilo, 2,27 g de peróxido de lauroilo y 476 cc de alcohol isopropílico. El matraz se colocó en un baño con termostato a

10.

40°C en el tiempo de referencia. A los 25 minutos se añadió 0,3 g de N,N-dimetilanilina. A los 75 minutos, la temperatura de la reacción había alcanzado $40,0^{\circ}\text{C}$ y se

15.

añadió 0,3 g de N,N-dimetilanilina. Se añadió peróxido de lauroilo (2,2 g) a los 95 minutos, cuando la temperatura era de $41,0^{\circ}\text{C}$. A los 110 minutos, se añadió 0,7 g de N,N-dimetilanilina. La temperatura de la reacción alcanzó el punto cumbre de $44,4^{\circ}\text{C}$ a los 120 minutos. A los

20.

135 minutos, se añadieron 2,2 g de peróxido de lauroilo y a los 155 minutos/^{se}añadió 0,7 g de N,N-dimetilanilina. La temperatura de la reacción descendió a $39,5^{\circ}\text{C}$ a los 230 minutos. El producto se separó por filtración, se

25.

lavó con 475 cc de alcohol isopropílico, se volvió a formar una suspensión acuosa espesa con 476 cc de alcohol isopropílico (previamente calentado a 60°C), se filtró, se lavó con 475 cc de alcohol isopropílico, y se secó en chorro de aire hasta un peso de 121,8 g, comparado con el rendimiento teórico de 127,1 g. A 30,0 g de este producto se añadieron 211 g de agua y se formó una solución. Esta

30.

solución se colocó en un baño con termostato a $48,5^{\circ}\text{C}$ y

31
373674



- cuando el contenido había adquirido una temperatura constante se añadió 1,70 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 35,8 %. Se observó una reacción exotérmica de 0,4°C. La solución resultante contenía un 12,76 % de oligómero. Esta solución tenía una tensión superficial de 37,4 d/cm y una viscosidad de 12 cps.
- 5.

Experimento 7 - Preparación de n -C₈/C₁₂ alquil-S(O)-(ácido acrílico)₄-(acrilamida)₁₆-H.

- Se depositaron los ingredientes que siguen en un matraz de reacción: 100 g (1,408 mol) de acrilamida, 25,3 g (0,352 mol) de ácido acrílico, 12,5 g (0,0858 mol) de mercaptano de n -octilo, 0,44 g (0,0022 mol) de mercaptano de n -dodecilo, 1,3 g de peróxido de lauroilo y 634 cc de alcohol isopropílico. En el matraz se colocó en un baño con termostato a 40°C en el tiempo de referencia. Al cabo de 20 minutos se añadió 0,2 g N,N-dimetilanilina. La temperatura de la reacción aumentó a 44,5°C a los 70 minutos y se añadió 0,2 g de N,N-dimetilanilina. La temperatura alcanzó su punto cumbre de 45,4°C a los 82 minutos. A los 92 minutos, se añadió 0,7 g de peróxido de lauroilo. A 100 minutos, se añadió 0,2 g de N,N-dimetilanilina. La temperatura de la reacción había descendido a 40,5°C a los 200 minutos. El producto se separó por filtración y se lavó con 634 cc de alcohol isopropílico. El producto se secó en chorro de aire, indicando la cantidad de producto seco un rendimiento del 96 %. 30,0 g de este producto se disolvieron en 210 g de agua. A 49,0°C, se añadió 1,81 g de solución acuosa al 35,9 % de peróxido de hidrógeno. Se observó una reacción exotérmica de 0,4°C. La solución acabada contenía un 12,5 % de oligómero. Esta
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



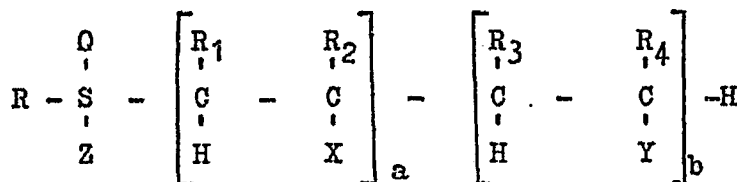
373674

solución tenía una tensión superficial de 22 d/cm y una viscosidad de 5,5 cps.

- N O T A -

5. 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 corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 19 de noviembre de 1968, bajo el número 777.175, acogiendo 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:
10. PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE OLIGOMEROS; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1ª.- Procedimiento para la preparación de oligómeros, que tienen la fórmula



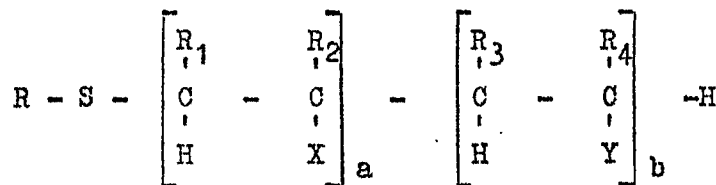
20. en la que R es un grupo alquilo primario de cadena recta, primario de cadena ramificada, secundario, o terciario, que tiene de 5 a 20 átomos de carbono o mezclas de los mismos; R₁ y R₃ son hidrógeno, metilo, etilo, o -COOH; R₂ y R₄ son hidrógeno, metilo, etilo, -COOH ó -CH₂COOH; Y
25. es un grupo fuertemente hidrófilo y es -COOH, -CONH₂, OCH₃,



373674

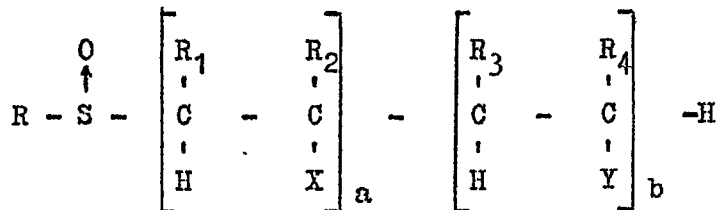
-OC₂H₅, -CH₂OH ó -NCH₂CH₂CH₂CO; X es Y o un grupo menos hidrófilo y es -COOC₂H₄OH, + COOC₃H₆OH, -CONHCH₂OH, -CONHC₂H₅, -CONHCH₃, -CONHC₃H₇, -COOCH₃, -COOC₂H₅, -CN, -OOCCH₃, -OOC₂H₅, o -COOCH₂CH-CH₂;

- 5. $\frac{a}{a+b}$ es de 0 a 1, a menos que X sea un grupo menos hidrófilo en cuyo caso $\frac{a}{a+b}$ es inferior a 0,6; y Z es oxígeno o nada, caracterizado porque comprende la operación de oxidar un compuesto de fórmula



- 10. en la que R, R₁, R₂, R₃, R₄, X, Y, a y b tienen las definiciones indicadas anteriormente.

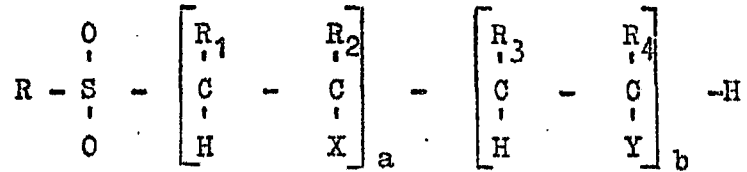
2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la oxidación se lleva a cabo en las condiciones necesarias para obtener un oligómero de la fórmula



- 15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la oxidación se lleva a cabo en las condiciones necesarias para obtener un oligómero de la fórmula

7-3 FEB 1970

373674



4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha oxidación se efectúa con peróxido de hidrógeno.

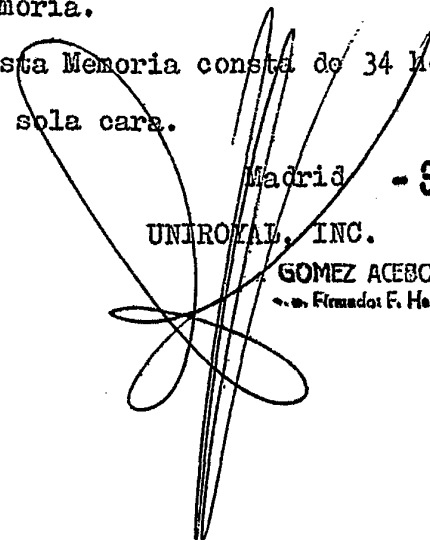
5. 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha oxidación se efectúa con ozono.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la oxidación se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente de 30 a 90°C en un tiempo de aproximadamente 1 a 24 horas.

10. 7^a.- Procedimiento para la preparación de oligómeros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 34 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.



Madrid - 3 FEB. 1970

UNIROYAL, INC.

GOMEZ ACEBO Y MODER

Firmado: F. Hernández Robles