

-2

409234

PATENTE DE INVENCION

Le A 13 906-Sp.

409234

F017-7-75 Int. Cl.²: C08F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS DE
ACRILONITRILO.-

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.-

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de copolímeros a base de acrilonitrilo copolimerizado que, además de comonomeros adicionales, tales como (met)acrilato, 1,3-dicloruro de 2-metilenpropano, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno o

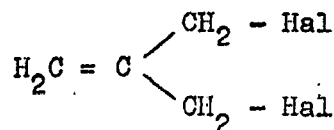
5.

409234

- 3 -

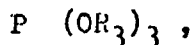


propano-fosfónico, que se caracteriza porque 1,3-dihalógeno-2-metilenpropano de fórmula general



5.

en la que Hal significa cloro, bromo o yodo, se hacen reaccionar con ésteres de ácido fosforoso de fórmula general



10.

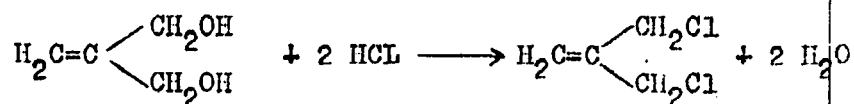
en la que R_3 significa un resto alquilo C_1 - C_4 lineal o ramificado, en caso dado sustituido, o un resto arilo, en caso dado sustituido por halógeno o alquilo, opcionalmente en presencia de un disolvente.

15.

El 1,3-dihalógeno-2-metilenpropano, empleado como producto de partida, se puede obtener fácilmente a partir de 2-metilenpropano-diol-1,3 y, por ejemplo, cloruro de tionilo en el caso de que el halógeno signifique cloro. Además, este compuesto se puede obtener también a partir del correspondiente diol y cloruro de hidrógeno, en disolventes orgánicos.

20.

Por ejemplo:



25.

La obtención del diol es conocida por la literatura. El 2-metilenpropano-diol-1,3 se obtiene muy fácilmente, por ejemplo, por reacción de isobutileno, oxígeno y ácido acético y ulterior saponificación de los grupos acetilo.

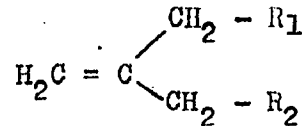
30.

En el caso del ácido monofosfónico se introduce el compuesto dihalogenado y, a temperaturas de 110 a 160°C,

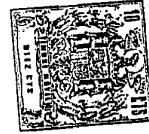
409234



- se gotea el triéster del ácido fosforoso. Se trabaja preferentemente sin disolvente. La proporción molar entre el compuesto dihalogenado y el fosfito asciende a 1:1 hasta 3:1. La temperatura de reacción se encuentra entre 110 y 200°C,
5. separándose por destilación, en el caso de trabajar con un fosfito de triarilo, como participante en la reacción, en forma continua el haluro de arilo que se forma. Para completar la reacción se puede mantener la temperatura de reacción después del goteado, aún durante 3 a 4 horas.
10. Para la obtención del ácido bisfosfónico se calientan los compuestos de partida en una proporción molar entre el dihaluro y el fosfito de 1:2 al:4, juntos, a temperaturas de 120 a 220°C. En este caso se retira también, por destilación de la mezcla de reacción, el correspondiente haluro
15. de arilo, en caso dado con ayuda de un gas inerte tal como N₂, cuando como reactante se emplean ésteres triarílicos de ácido fosforoso.
- La reacción estará completada cuando no se desarrolle más haluro. Si el dihaluro se hace reaccionar con fosfitos de triarilo, el producto de reacción se elabora según
20. los procedimientos usuales. Terminada la reacción, se extraen, tanto en el caso de trabajar con mono- como también bisfosfonatos, los componentes de más volatilidad, mediante vacío a la trompa de agua. Los productos de reacción se pueden obtener según procedimientos usuales, tal como, por ejemplo,
25. por destilación en alto vacío. Los rendimientos se encuentran entre un 65 y un 80 %, referido al fosfito empleado.
- La presente invención se relaciona también con ésteres de ácido 2-metilen-propano-fosfónico obtenidos según
30. la presente invención, de fórmula general

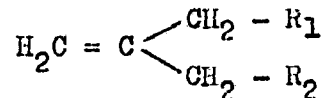


5. en la que R₁ significa el resto Cl, Br, I ó $\overset{\text{O}}{\parallel} - \text{P}(\text{OR}_3)_2$, y R₂ significa el resto $\overset{\text{O}}{\parallel} - \text{P}(\text{OR}_3)_2$, siendo R un resto alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, en caso dado sustituido, o un resto arilo en caso dado sustituido por halógeno o alquilo.
10. Es sabido que los polímeros de compuestos de vinilo, por copolimerización o por adición de compuestos fosforosos, ante todo en combinación con compuestos de halógeno, se pueden hacer resistentes a la inflamación, o bien que sean de difícil combustión. Para la copolimerización con acrilonitrilo se pueden emplear, por ejemplo, ésteres alquílicos de ácidos alquilfosfónicos (véase la patente USA 2.636.027), bis-(2-cloroetil)-vinilfosfonato (véase patente USA 2.888.434) o éster acrílico de ácido α - y/o β -dialquilfosfónico (patente USA 2.559.854). Como aditivos se pueden emplear productos
15. tales como 2-cianoetil-tetrametil-diamidofosfato. También es posible obtener fibras ininflamables mediante aprestado de material hilado. Para ello se emplean, por ejemplo, sulfuro o polisulfuro amónico (véase patente holandesa 65.14477), fosfatos amónicos o derivados de úrea (véase patente checa
20. 100.291). En los productos arriba mencionados, que por aditivos o apresto han sido hechos ininflamables, no está garantizada una solidez al lavado. En una protección contra la inflamación por copolimerización de compuestos fosforosos se dá en parte una gran propensidad a la hidrólisis (éster de ácido fosfon-acrílico) o las propiedades textil-tecnológi-
25. 30.



cas de los polímeros son influenciadas desfavorablemente por los comonomeros. Además, se ha de tener en consideración que los comonomeros empleados son muy costosos para una amplia utilización industrial.

5. Se ha descubierto ahora que los ésteres de ácido 2-metil-propano-fosfónico de fórmula



10. en la que R_1 significa el resto Cl, Br, I ó $-\text{P}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OR}_4}{\text{OR}_3}}$, R_2 significa el resto $-\text{P}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OR}_4}{\text{OR}_3}}$ donde R_3 es hidrógeno, NH_4 , un metal alcalino, alquilo C_1-C_4 ramificado o sin ramificar, sustituido o sin sustituir, arilo, arilo sustituido por halógeno o alquilo y R_4 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 ramificado o sin ramificar, sustituido o sin sustituir, arilo, arilo sustituido por halógeno o alquilo, se copolimerizan con compuestos atilénicamente insaturados, especialmente con acrilonitrilo, preferentemente en presencia de ulteriores comonomeros, tales como (met)acrilato, 1,3-dicloruro de 2-metilenpropano, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno o mezclas de estos comonomeros, y de esta manera se pueden hacer ininflamables.
- 15.
- 20.

25. Era sorprendente que las sustancias de la fórmula general arriba mencionada se pudieran polimerizar con compuestos insaturados y dieran en tal altos rendimientos unos polímeros con unos valores K tan buenos (Fikentscher, Cellulose-chemie 13, 58 (1932)) ante todo cuando no era posible una homopolimerización y en una copolimerización, en las sustancias de este tipo, hubiese sido de esperar un efecto negativo.
- 30.

409234



como reguladores.

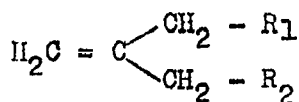
También fué sorprendente que la polimerización condujese, por ejemplo, en dimetilformamida, a productos de buena disolubilidad, es decir, que en la polimerización no se presentase ninguna reticulación a pesar de que los compuestos de fósforo empleados, de la fórmula general arriba indicada, muestren una estructura metálica sustituida, de la cual es sabido que, en la polimerización, por lo general se presentan reticulaciones.

5.

10.

15.

La presente invención se relaciona por lo tanto con copolímeros a base de acrilonitrilo copolimerizado que se caracterizan porque se componen de 60 a 99,9 % en peso de acrilonitrilo, adicionalmente de 0 a 39,9 % en peso de uno o varios comonómeros copolimerizados y de 0,1 a 40 % en peso de un derivado de ácido 2-metilen-propano-fosfónico copolimerizado de fórmula



20.

en la que R_1 significa el resto Cl, Br, I ó $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} - \text{OR}_3 \\ | \\ \text{OR}_4 \end{array}$, R_2 signi-

fica el resto $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} - \text{OR}_2 \\ | \\ \text{OR}_4 \end{array}$ donde R_3 es hidrógeno, NH_4 , un metal al-

25.

calino, alquilo $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ramificado o sin ramificar, sustituido o sin sustituir, arilo, arilo sustituido por halógeno o alquilo y R_4 significa hidrógeno, alquilo $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ramificado o sin ramificar, sustituido o insustituido, arilo, arilo sustituido por halógeno o alquilo y muestran un valor K según Fikentscher de 60 a 120.

30.

Los copolímeros según la presente invención se pue-



den elaborar por si solos o en mezcla con otros polímeros, mediante las técnicas usuales, a películas, láminas, fibras e hilos. Estos cuerpos moldeados son, por lo tanto, otro objeto de la presente invención.

5. Preferentemente se emplean para la copolimerización el 1-cloro-2-metilenpropano-3-fosfonato de dietilo y/o el 2-metilenpropano-1,3-bis-fosfonato de tetraetilo.

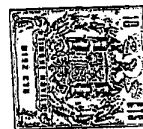
10. La copolimerización de los compuestos etilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, (met)acrilatos, 1,3-dicloruro de 2-metilenpropano, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno o mezclas de estos comonómeros y derivados del ácido 2-metilenpropano-fosfónico, se puede realizar según procedimientos usuales tanto en solución como también en dispersión o suspensión. La polimerización en solución
15. se efectúa en los disolventes usuales, tales como dimetilformamida, ácido nítrico y otros, pudiéndose polimerizar, en el caso de la polimerización en dimetilformamida, en forma en si conocida en presencia de formadores de radicales, tales como azobisisobutironitrilo. En la polimerización en
20. ácido nítrico se pueden emplear, como iniciador de la polimerización en la forma usual, por ejemplo, acetilacetatos y agentes de oxidación, tales como disulfato de peróxido amónico. La cantidad total de iniciador y, al emplear un sistema Redox, la proporción cuantitativa entre agente de oxidación y agente de reducción, así como la concentración de los
25. monómeros en la solución de polimerización, depende de los datos publicados repetidas veces en la literatura.

30. Las polimerizaciones de precipitación se pueden efectuar en diluyentes tales como por ejemplo agua, alcoholes alifáticos inferiores, bencenos, etc. Si se trabaja en sus-

409234



5. pensión o emulsión acuosa, entonces es ventajoso en algunos casos agregar los emulsionantes o agentes de suspensión usuales. En la polimerización efectuada preferentemente en agua se emplean como iniciadores los sistemas Redox usuales, tales como, por ejemplo, persulfato/bisulfito. La proporción cuantitativa entre agente de oxidación y agente de reducción es de 12:1 a 1:15, preferentemente de 8:1 a 1:12. La cantidad total es de 0,1 a 15 % en peso, referido al monómero total, preferentemente de 1 - 10 % en peso.
10. La polimerización se efectúa en zona ácida, preferentemente a un pH entre 1,5 - 5 y a temperaturas entre 0 - 90°C, preferentemente entre 20 - 55°C, pudiendo variar los tiempos de reacción entre 1 hora y varios días. La proporción en peso entre el monómero total y el diluyente es de
15. 1:2 a 1:25, preferentemente de 1:5 a 1:15.
20. Los copolímeros de la invención contienen cantidades diferentes de cada uno de los comonómeros, partiéndose de mezclas iniciales que contienen un 0,1 - 50 % en peso de los compuestos de la fórmula general arriba mencionada y esto en cada caso con los mono- o bisfosfonatos por si solos, o en mezcla entre si en cualquier proporción arbitraria. Por lo tanto la proporción en compuestos etilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, (met)acrilatos, 1,3-dicloruro de 2-metilenpropano, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno o mezclas de estos comonómeros, asciende al principio de
25. la polimerización a un 50 - 99,9 % en peso, pudiéndose tratar también aquí de una sustancia individual o de una mezcla de compuestos insaturados.
30. El aislamiento de los copolímeros se efectúa por filtración en las polimerizaciones de precipitación, efec-



5. tuándose previamente en algunas polimerizaciones una precipitación del polímero, por ejemplo, mediante adición de una solución saturada de un electrolito fuerte, tal como cloruro de sodio, sulfato de sodio, sulfato de cinc o cloruro de calcio; o la precipitación se logra agregando a la dispersión de monómero, antes del iniciador, una pequeña cantidad de un electrolito.

10. En las polimerizaciones en solución, la separación del polímero se efectúa en la forma usual, por ejemplo, mediante introducción y agitación de la solución del polímero en un agente de precipitación, tal como agua, alcoholes alifáticos inferiores, e tc., y ulterior filtración.

15. Los rendimientos se encuentran entre 60 y 98 % en peso, referido al monómero total, mientras los valores K ascienden a 60 - 120.

20. Los objetos obtenidos a partir de los copolímeros de la presente invención son de difícil inflamabilidad o bien de difícil combustión, tienen una elevada termoestabilidad, una entintabilidad mejorada y solidez a la luz mejorada y, en parte, un mejor comportamiento al pildoreo.

Los valores LOI (limited oxygen index) (índice de oxígeno limitado) indicados en los ejemplos se determinaron según el llamado ensayo de combustión de oxígeno.

25. El aparato de ensayo de combustión de oxígeno para la determinación de estos valores se compone de un tubo de combustión con tubuladuras dispuestas lateralmente, a través del cual fluye una mezcla de gas oxígeno/nitrógeno y para la mejor mezcla de los gases se llena hasta aproximadamente un tercio con perlas de vidrio. La regulación exacta del oxígeno y del nitrógeno que fluye a través de medidores del flujo

30.

409234



de gas, se efectúa mediante válvulas de regulación fina. El oxígeno y el nitrógeno se toman de botellas de vidrio, previstas para esta finalidad, a través de válvulas reductoras de presión. Como soporte de las muestras sirve un marco de agujas.

5.

Después de enganchar el porta-muestras con la muestra en el tubo de combustión se inflama la muestra desde arriba con una llama de gas. La proporción de mezcla entre el oxígeno y el nitrógeno se varía hasta que la muestra se quema con una llama mínima igualmente desde arriba hacia abajo. El valor de combustión se determina como sigue:

10.

$$n = \frac{\text{Litros } O_2/h}{\text{Litros } O_2/h + \text{Litros } N_2/h}$$

15.

Muestra: Vellones, obtenidos de fibras preparadas según la técnica de hilado usual.

Tamaño de las muestras: Longitud, 11 cm, anchura 9,5 cm.

20.

Todos los materiales a ensayar se expusieron, antes del ensayo, durante 24 horas a 20°C y una humedad relativa del aire de un 65 %.

Ejemplo 1

25.

En 5000 partes en volumen de agua, se recogen 391 partes en peso de acrilonitrilo, 29 partes en peso de acrilato de metilo y 20 partes en peso de 1-cloro-2-metilen-propano-3-fosfonato de dietilo; el pH se ajusta con ácido sulfúrico diluido a 3,0 y a 50°C, bajo agitación e introducción de N_2 a través de la mezcla de reacción, se inicia la polimerización mediante adición de 3 partes en peso de persulfato potásico y 5 partes en peso de metabisulfito sódico. Des-

30.



5. después de 7 horas, se separa el polímero por succión, se lava con agua y metanol y a 50°C se seca en vacío hasta obtener un peso constante. Rendimiento: 380 partes en peso (95%) valor K: 78. El polímero se hila a fibras que, a continuación, se elaboran a un vellón de las dimensiones arriba indicadas. Valor LOI : 0,212.

Ejemplo comparativo 1

10. Un copolímero de 93,8 partes en peso de acrilonitrilo, 5,5 partes en peso de acrilato de metilo y 0,7 % en peso de metalilsulfonato sódico, con un valor K de 83,8, se hila a fibras que a continuación se elaboran a un vellón. Valor LOI: 0,200.

Ejemplo 2

15. Bajo agitación, se agregan, a 5000 partes de agua, 332 partes en peso de acrilonitrilo, 28 partes en peso de acrilato de metilo y 40 partes en peso de 1-cloro-2-metilenpropano-3-fosfonato de dietilo. El pH se ajusta con ácido sulfúrico diluido a 3,0, después de haber calentado la mezcla de reacción a 50°C. Bajo continua introducción de nitrógeno se inicia la polimerización mediante adición de 3 partes en peso de persulfato potásico y 5 partes en peso de metabisulfito sódico. Después de 3,5 horas se agregan nuevamente 1,5 partes en peso de persulfato potásico y 3,5 partes en peso de metabisulfito sódico. El tiempo de polimerización total asciende a 7 horas. Después se separa por succión, se lava con agua y metanol y a 50°C se seca en vacío hasta obtener un peso constante. Rendimiento: 355 partes en peso (88,7 %), valor K: 86,5 ; valor LOI (vellón): 0,250; valor LOI (ejemplo comparativo 1): 0,200.
- 20.
- 25.



409234

Ejemplo 3

5. La polimerización de 265 partes en peso de acrilonitrilo, 20 partes en peso de acrilato de metilo y 15 partes en peso de 2-metilenpropano-1,3-bisfosfonato de tetraetilo en 4000 partes en volumen de agua se inicia a 50°C y un pH de 3,0 (ácido sulfúrico diluido), bajo introducción continua de nitrógeno, por la adición de 4 partes en peso de persulfato potásico y 4 partes en peso de metabisulfito sódico.

10. Después de 7 horas se separa por succión el polímero, se lava con agua y metanol y se seca a 50°C en vacío. Rendimiento: 250 partes en peso (83,4 %). Valor K: 85,7; valor LOI (vellón): 0,212; valor LOI (ejemplo comparativo 1): 0,200.

Ejemplo 4

15. 260 partes en peso de acrilonitrilo, 20 partes en peso de acrilato de metilo y 31,1 partes en peso de 2-metilenpropano-1,3-bis-fosfonato de tetraetilo se polimerizan en 4000 partes en volumen de agua, como se ha indicado en el ejemplo 3. Rendimiento: 228 partes en peso (73,4 %); valor K: 84,3.

20.

Ejemplo 5

25. Como en el ejemplo 3, se polimerizan 260 partes en peso de acrilonitrilo, 20 partes en peso de acrilato de metilo y 70 partes en peso de 2-metilenpropano-1,3-bisfosfonato de tetraetilo en 4000 partes en volumen de agua. Rendimiento: 215 partes en peso (61,5 %); valor K: 86,4; valor LOI (vellón): 0,287; valor LOI (ejemplo comparativo 1): 0,200.

Ejemplo 6

30. En 1200 partes en volumen de agua, se calientan 88

409234



- partes en peso de acrilonitrilo, 7 partes en peso de acrilato de metilo, 2,5 partes en peso de 1-cloro-3-metilenpropano-3-fosfonato de dietilo y 2,5 partes en peso de 2-metilenpropano-1,3-bisfosfonato de tetraetilo, bajo agitación e introducción de nitrógeno a 50°C. Después de haber agitado con ácido sulfúrico diluido a un pH de 3,0, se inicia la polimerización mediante adición de 1 parte en peso de persulfato potásico y 1 parte en peso de metabisulfito sódico. Después de 6 horas se separa el polímero por succión, se lava bien con agua y se seca en vacío a 50°C. Rendimiento: 92,5 partes en peso (92,5 %); valor K: 90.

Ejemplo 7

- Como en el ejemplo 6, se polimerizan 82 partes en peso de acrilonitrilo, 7 partes en peso de acrilato de metilo, 5 partes en peso de 1-cloro-2-metilnpropano-3-fosfonato de dietilo y 5 partes en peso de 2-metilenpropano-1,3-bisfosfonatos de tetraetilo en 1200 partes en volumen de agua. Rendimiento: 76 partes en peso (76 %); valor K: 101,8.

Ejemplo 8

- 73 partes en peso de acrilonitrilo, 7 partes en peso de acrilato de metilo, 10 partes en peso de 1-cloro-2-metilenpropano-3-fosfonato de dietilo y 10 partes en peso de 2-metilenpropano-1,3-bisfosfonato de tetraetilo, se polimerizan en 1200 partes en volumen de agua, en la forma descrita en el ejemplo 6, solo que después de 3 horas de tiempo de polimerización se agregan otras 0,5 partes en peso de persulfato de potasio y 0,5 partes en peso de metabisulfito de sodio. Rendimiento: 63,5 partes en peso (63,5 %); valor K: 27,8.

Ejemplo 9

- Una mezcla de 60 partes en peso de acrilonitrilo,



5. 32 partes en peso de cloruro de vinilideno, 5 partes en peso de 1-cloro-2-metilenpropano-3-fosfonato de dietilo y 12 partes en volumen de una solución acuosa al 25 % de fenil-(3-metacrilamino)-fenil-disulfimida, en 1200 partes en volumen de agua, a 28°C, se ajusta con ácido sulfúrico diluido a un pH de 3,0. Después de haber desplazado el aire mediante introducción de nitrógeno, se inicia la polimerización mediante adición de 2 partes en peso de persulfato potásico y 4 partes en peso de metabisulfito sódico.
10. Después de 5 horas se separa por succión y el polímero se elabora como más arriba se ha indicado. Rendimiento: 73 partes en peso (73 %); valor K: 87,1.
- Ejemplo 10
15. La mezcla de monómeros indicada en el ejemplo 9 se polimeriza en 800 partes en agua, bajo las mismas condiciones de reacción indicadas en el ejemplo 9. Rendimiento: 95 partes en peso (95 %); valor K: 80,7.
- Ejemplo 11
20. En un matraz de tres cuellos, inundado con nitrógeno hasta estar libre de aire, provisto de agitador y refrigerador de reflujo, se mezclan 60 partes en peso de acrilonitrilo, 27 partes en peso de cloruro de vinilideno, 10 partes en peso de 1-cloro-2-metilenpropano-3-fosfonato de dietilo y 12 partes en volumen de una solución acuosa al 25 % de fenil-(3-metacrilamido)-fenil-disulfimida con 500 partes en volumen de agua y después de calentar a 28°C se ajusta a un pH de 3,0. Después se inicia la polimerización con ayuda de 5,8 partes en peso de persulfato de potasio y 1,7 partes en peso de metabisulfito sódico. Después de 5 horas se separa
25. por succión y se elabora como arriba se ha indicado. Rendimiento:
- 30.



miento: 78 partes en peso (78 %); valor K: 76,5.

Ejemplo 12

5. En 8000 partes en volumen de agua, se recogen 504 partes en peso de acrilonitrilo, 256 partes en peso de cloruro de vinilideno y 40 partes en peso de 2-metilenpropano-1,3-bis-fosfonato de tetraetilo, se calienta a 28°C y a un pH de 3,0 se inicia la polimerización bajo una atmósfera de nitrógeno mediante adición de 72, partes de metabisulfito sódico y 0,6 partes en peso de persulfato potásico. Se separa por succión después de 5 horas y se elabora como arriba se ha indicado. Rendimiento: 624 partes en peso (78%); valor K 82,6; valor LOI (vellón): 0,287; valor LOI (ejemplo comparativo): 0,200.

Ejemplo 13

15. Según las condiciones indicadas en el ejemplo 12, se polimerizan 504 partes en peso de acrilonitrilo, 176 partes en peso de cloruro de vinilideno y 120 partes en peso de 2-metilenpropano-1,3-bis-fosfonato de tetraetilo, en 8000 partes en volumen de agua. Después de un tiempo de polimerización de 2,5 horas, se agregan otras 3,6 partes en peso de metabisulfito de sodio y 0,3 partes en peso de persulfato de potasio. La duración total de la polimerización asciende a 5 horas. Rendimiento: 510 partes en peso (64 %); valor K: 81,1; Valor LOI (vellón): 0,315; valor LOI (ejemplo comparativo 1): 0,200.

25. Se comparó además con un vellón que se componía de un 60 % en peso de acrilonitrilo, 37 % en peso de cloruro de vinilideno, 3 % en peso de fenil-(3-metacrilamino)-fenil-disulfimida (valor K: 80,6). Valor LOI: 0,275.

Ejemplo 14

5. A 50°C y un pH de 3,0 se polimerizan, bajo nitrógeno, 85 partes en peso de acrilonitrilo, 5 partes en peso de 1,3-dicloruro de 2-metilenpropano y 10 partes en peso de 1-cloro-2-metilenpropano-3-fosfonato de dietilo en 1000 partes de volumen de agua, mediante adición de 1 parte en peso de persulfato potásico y 1 parte en peso de metabisulfito sódico en el plazo de 7 horas. Después de separar por succión, se lava bien con agua y metanol y se seca en vacío a 50°C.
10. Rendimiento: 76 partes en peso (76 %); valor K: 78,6.

Ejemplo 15

15. La polimerización de 80 partes en peso de acrilonitrilo, 10 partes en peso de 1,3-dicloruro de 2-metilenpropano y 10 partes en peso de 2-metilenpropano-1,3-bis-fosfonato de tetraetilo en 1000 partes de agua se inicia a 50°C y un pH de 3,0 bajo atmósfera de nitrógeno mediante adición de 1 parte en peso de persulfato potásico y 1 parte en peso de metabisulfito sódico. Después de 7 horas, se separa el polímero por succión, se lava y se seca como arriba se ha indicado.
20. Rendimiento: 70,1 partes en peso (70,1 %); valor K: 86,3.

Obtención de los fosfonatosEjemplo 11-cloro-2-metilen-propano-3-fosfonato de dietilo.

25. 34 partes en peso de 1,3-dicloruro de 2-metilenpropano se calientan a 135°C y bajo agitación se gotean 30 partes en peso de fosfito de trietilo. Durante el goteado se separa continuamente por destilación el cloruro etílico. Después del goteado se aumenta la temperatura de reacción lentamente a 180°C. Después de 3 a 4 horas a 180°C ha terminado
30. el desarrollo de cloruro etílico y la reacción ha concluido.

409234

- 18 -



5. El dihaluro en exceso se separa por destilación en vacío a la trompa de agua. El 1-cloro-2-metilen-propano-3-fosfonato de dietilo se separa por destilación en alto vacío. Rendimiento: 30,7 partes en peso (74 % de la teoría, referido al trietilfosfito).

p.eb.: 83 - 90 °C / 0,05 Torr

$N \frac{20}{D}$: 1,4599

Análisis: $C_8H_{16}ClO_3P$ (226,6)

	C	H	Cl	O	P
10. Calculado	42,3 %	7,1 %	15,7 %	21,2 %	13,7 %
Hallado	42,4 %	6,3 %	15,7 %	21,5 %	14,1 %
	42,4 %	6,3 %	15,7 %	21,7 %	13,9 %

Ejemplo 2

2-metilen-propano-1,3-bis-fosfonato de tetraetilo

15. 50 partes en peso de 1,3-dicloruro de 2-metilen-propano y 140 partes en peso de trietilfosfito se calientan bajo agitación a 150°C. La temperatura de reacción se aumenta lentamente a 180°C y la mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura hasta que en un refrigerador dispuesto a continuación ya no se pueda recoger ningún cloruro etílico más.

20. A continuación se extraen los componentes más fácilmente volátiles en vacío a la trompa de agua. El producto de reacción se obtiene por destilación en alto vacío. Rendimiento: 105 partes en peso (80 % de la teoría, referido al trietilfosfito).

25. P.eb.: 157 - 159 °C / 0,02 Torr

$N \frac{20}{D}$: 1,4542

Análisis: $C_{12}H_{26}O_6P_2$ (328,3)

	C	H	O	P
30. Calculado	43,9 %	7,9 %	29,3 %	18,9 %
Hallado	43,5 %	8,1 %	29,3 %	19,1 %
	43,3 %	8,0 %	29,6 %	18,9 %

Pg

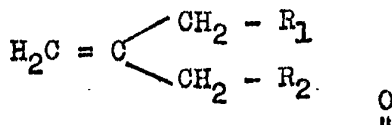
409234



NOTA

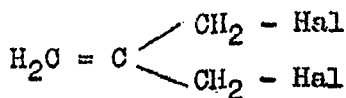
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas Solicitudes de Patente, presentadas en Alemania, con los números y fechas siguientes: P 21 60 019.1 de 3 de diciembre de 1.971 y P 21 60 021.5 de 3 de diciembre de 1.971; 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 OBTENCION DE COPOLIMEROS DE ACRILONITRILO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque en una primera etapa se preparan 2-metilenpropano-fosfonatos comonomeros, de fórmula general:



en la que R₁ significa Cl, Br, I ó -P-(OR₃)₂ y R₂ significa

el resto $\begin{matrix} O \\ || \\ -P-(OR_3)_2 \end{matrix}$, donde R₃ significa un resto alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, en caso dado sustituido o un resto arilo, en caso dado sustituido por halógeno o alquilo, mediante reacción de 1,3-dihalógeno-2-metilon-propanos de fórmula general



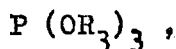
30. *[Handwritten signature]*

409234

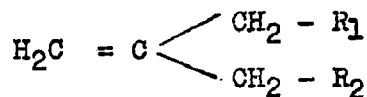
- 20 -



en la que Hal significa Cl, Br ó I, con ésteres fosfíticos de fórmula general:



5. en la que R_3 significa un resto alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado, en caso dado sustituido, o un resto arilo, en caso dado sustituido por halógeno o alquilo; y en una segunda etapa, se copolimeriza de 60 a 99,9% en peso de acrilonitrilo, con adicionalmente 0 a 39,9 % en peso de uno o varios comómeros copolimerizables, y 0,1 a 40% en peso de un derivado de ácido 2-metilenpropano-fosfónico copolimerizable, obtenido en la primera etapa, de fórmula general:
- 10.



15.

en la que R_1 significa Cl, Br, I ó $\begin{matrix} O \\ | \\ -P-OR_3 \\ | \\ O \end{matrix}$, R_2 significa el resto $\begin{matrix} O \\ || \\ -P-OR_3 \\ | \\ O \end{matrix}$ donde R_3 es hidrógeno, NH_4 , un metal alcalino,

20.

alquilo C_1-C_4 ramificado o sin ramificar, sustituido o sin sustituir, arilo, arilo sustituido por halógeno o alquilo y R_4 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 ramificado o sin ramificar, sustituido o sin sustituir, arilo, arilo sustituido por halógeno o alquilo; efectuándose la copolimerización

25.

en un medio acuoso a un pH de 2 a 7 y a temperaturas de 0 a 90°C, en presencia de compuestos peróxi y compuestos de azufre de bajo estado de oxidación como sistema iniciador.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la primera etapa, se introduce el compuesto dihalogenado; a temperaturas de 100 a 160°C se gotea el

30. *Rg*



409234

- éster fosfítico en una proporción molar de 1:1 a 1:3, referido al dihaluro; terminada la adición del éster fosfítico se aumenta la temperatura a 180 - 200°C; después de reaccionar durante unas 3 - 4 horas a esta temperatura, se interrumpe la reacción y los productos de reacción se aíslan según procedimientos conocidos.
- 5.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la primera etapa el compuesto dihalogenado se hace reaccionar con el éster fosfítico en una proporción molar de 2:1 a 4:1, referido al dihaluro, a temperaturas de 120 a 220°C.
- 10.
- 4.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de acrilonitrilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 15.
- Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 2 DIC. 1972
 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
 Apdo. Firmado: La Gaceta Financiera

