



19 ES	21	NUMERO	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		450892	
		21-9-76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
75.26056	22 de Agosto 1.975	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE POLIMEROS ESTIRENICOS QUE FINALIZAN EN FORMA DE  $-S-C_6H_4NH_2$ , EN FORMA DE LATEX.

71 SOLICITANTE (SI)

RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa,

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

22, avenue Montaigne, 75-PARIS (8ème), Francia.

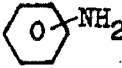
72 INVENTOR (SI)

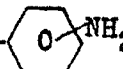
JEAN-CLAUDE DANIEL, ING.


73 TITULAR (SI)

74 REPRESENTANTE

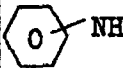
D. JAIME-GOMEZ ACEBO Y MODET

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de polímeros estirenicos terminados en grupos  $-S-$   
  $NH_2$  en forma de latex.

5 Ya se ha propuesto preparar polímeros estirenicos terminados finalizados en grupos  $-S-$   
  $NH_2$ , por polimerización en masa del estireno, en presencia de un agente de transferencia de cadena, tal como disulfuro de aminofenilo; pero los rendimientos son muy pequeños y el polímero debe disolverse y precipitarse para la purificación, antes de obtenidos en forma de granos.  
 10

Por lo demás, se conocen latex de polibutadieno finalizado en grupos  $-S-$   
  $NH_2$  preparados por polimerización en emulsión del butadieno en presencia de un agente de transferencia de cadena, como el disulfuro de aminofenilo y de un iniciador organosoluble; sin embargo, la transposición de este procedimiento de polimerización a los monómeros estirenicos conduce: a polimerizaciones en emulsión lentas, en las que a menudo es necesario de dispersar el agente de transferencia de cadena por medio de un disolvente; a una polimerización secundaria en masa de la mayor parte del monómero estirenico; a malos rendimientos y a la obtención del latex inestables.  
 15  
 20

Los productos de la invención no presentan estos inconvenientes, son dispersiones estables mecánicamente y en almacenaje; su procedimiento de polimerización es simple, no necesita la presencia de un disolvente para la introducción del agente de transferencia de cadena y no hay polimerización secundaria en masa y los rendimientos son buenos.  
 25

Son polímeros estirenicos finalizados en grupos  $-S-$   
  $NH_2$ , caracterizados porque están en forma de latex estables, cuyas partículas de polímero tienen un diámetro medio comprendi-  
 30

do entre 0,05 y 3  $\mu\text{m}$  y que poseen una temperatura de transición vitrea superior a 20°C.

Las partículas de polímero, de diámetro medio comprendido entre 0,05 a 3  $\mu\text{m}$  y preferentemente entre 0,1 y 1  $\mu\text{m}$  y preferentemente entre 0,1 a 1  $\mu\text{m}$ , representan generalmente del 1 al 70% y preferentemente del 5 al 50% en peso del latex según la invención. Sin embargo, el latex puede ser diluido sin inconveniente por su estabilidad.

Por polímero estirenico se entiende los homopolímeros del estireno o derivados del estireno como los metilestirenos, vinil tolueno, etilestireno, así como los copolímeros del estireno o de sus derivados con monómeros vinílicos copolimerizables tales como los acrilatos y metacrilatos de alquilo cuyo grupo alquilo contiene 1 a 10 átomos de carbono, nitrilos acrílico y metacrílico; o monómeros dienicos tales como el butadieno y sus derivados. Este monómero puede constituir hasta el 90% en peso del copolímero y preferentemente menos del 50% en peso, a condición de que la temperatura de transición vitrea sea superior a 20°C.

Según el procedimiento de la invención, se efectúa la polimerización del compuesto estirenico, solo o en mezcla con un monómero vinílico o dienico copolimerizable, en emulsión acuosa, en presencia de 0,1 a 10% en peso del monómero de un agente de transferencia de cadena, disulfuro de aminofenilo o aminofenilmercaptan, de al menos un agente emulsificante y de un iniciador diazoico hidrosoluble.

El compuesto estirenico se representa entre otros por el estireno y sus derivados, como los metilestirenos, viniltolueno, etilestireno.

Entre los monómeros vinílicos copolimerizables, se puede citar por ejemplo los nitrilos acrílico y metacrílico, los

acrilatos y metacrilatos de alquilo, cuyo grupo alquilo contiene de 1 a 10 átomos de carbono y entre los monómeros dienicos, el butadieno y sus derivados. El monómero copolimerizable es puesto en práctica en cantidades que pueden alcanzar el 90% en peso de la mezcla de los monómeros, pero en general su proporción no sobrepasa del 50% en peso. Esta condicionada por la temperatura de transición vitrea del polímero a obtener que debe ser superior a 20°C. Los monómeros son introducidos en su totalidad o en parte antes del comienzo de la polimerización, siendo introducida la parte complementaria por fracciones sucesivas o en continuo durante la polimerización. Los monómeros pueden igualmente ser introducidos todo a lo largo de la polimerización por fracciones sucesivas o en continuo. La forma de introducción está determinada por el tamaño medio de las partículas del latex que se desea obtener.

El agente de transferencia de cadena del tipo disulfuro de aminofenilo o aminofenilmercaptan se representa en particular el O,O-ditiobisanilina, p, p'-ditiobisanilina, 2-mercapto-anilina, 3-mercapto-anilina, 4-mercapto-anilina. Este agente en general es puesto en práctica en solución en el o los monómeros en proporciones comprendidas entre 0,1 y 10% y preferentemente entre 0,5 y 5% en peso del o de los monómeros.

El agente emulsificante puede ser anionico y/o cationico y/o no ionico. Son productos clásicos de las polimerizaciones en emulsión. Entre los agentes emulsificantes anionicos pueden citarse las sales de ácidos grasos; los alquilsulfatos, alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, alquilsulfosuccinatos, alquilsulfatos alcalinos; los sulfosuccinatos de alquilo, los sulfonatos de éteres alquilo-fenol-poliglicolicos; las sales de esterés de ácidos alquilsulfopolicarboxilicos; los productos de condensación de los

ácidos grasos con los ácidos oxi- y amino-alcanosulfónicos; los derivados sulfatados de los éteres poliglicólicos; los ésteres sulfatados de ácidos grasos y de poliglicoles, las alcanolamidas de ácidos grasos sulfatados.

5           Entre los agentes emulsificantes cationicos pueden citarse las alquilaminas y sus sales solubles en agua, las sales solubles de las alquilaminas N- substituidas por radicales alquilo y/o alquilarilo y/o hidroxialquilo. Y entre los agentes emulsi-  
10           ficantes no ionicos los ésteres grasos de polialcoholes, las alcanolamidas de ácidos grasos, los polioxidos de etileno, los copolióxidos de etileno y de propileno, los alquilfenoles oxietilenos.

15           Las cantidades de agente emulsificante a poner en práctica son del orden de 0,05 a 10% en peso con respecto al monómero y la introducción es efectuada en su totalidad o en parte antes de la polimerización, siendo añadida la parte complementaria en el medio reaccional durante la polimerización, por fracciones sucesivas o en continuo, según el diámetro medio de las partículas de latex a obtener.

20           Como iniciador diazoico hidrosoluble pueden citarse los azonitrilos sulfonados tales como se describen en la patente francesa nº 1, 233.582, y entre los que se puede mencionar: el azobis (isobutironitrilo sulfonato de sodio, azobis ( $\alpha$ metilbutironitrilo sulfonato de sodio), azobis ( $\alpha$ metil  $\beta$ -etoxicarbonilbutironitrilo sulfonato de sodio); los azonitrilos carboxilados, 25           como el ácido 4,4'-azobis (4-cianopentanoico) y sus sales; las sales de azobis-alquilamidinium, como el cloruro de  $\alpha, \alpha'$ -azobis-isobutiramidinio, el cloruro de azobis, N, N'-dimetileno isobutiramidinio.

30           El iniciador, empleado a razón de 0,01 a 3% y preferen-

temente de 0,1 a 1% en peso con respecto al monómero, se introduce en su totalidad o en parte antes de la polimerización, siendo añadida la otra parte en el medio reaccional durante la polimerización, por fracciones sucesivas o en continuo, particularmente cuando la duración de vida del iniciador a la temperatura de polimerización es pequeña.

La cantidad de agua a poner en práctica en la polimerización debe ser tal que la concentración del o de los monómeros sea comprendida entre 1 y 70% y preferentemente de 5 a 50% en peso.

La temperatura de polimerización, función del iniciador puesto en práctica, está generalmente comprendida entre 20 y 100°C y preferentemente entre 40 y 90°C.

Los latex según la invención son aplicables a la fijación de proteínas sobre el polímero por enlaces químicos covalentes. Los latex de complejos polímero-proteína obtenidos son entonces puestos en práctica para la purificación de otras proteínas o como reactivos de diagnóstico.

A continuación se da, a título indicativo pero no limitativo ejemplos de realización de la invención, en los que todas las proporciones están expresadas en partes en peso.

#### Ejemplo 1

En un reactor se introduce:

- 300 partes de agua permutada.
- 3,8 partes de cloruro de cetiltrimetilamonio,
- 100 partes de estireno,
- 1 parte de p,p'-ditiobisanilina.

El aire es eliminado por paso de una corriente de nitrógeno, y después la mezcla reaccional agitada es calentada a 50°C, temperatura que es mantenida durante todo el espacio de tiempo de la reacción.

Desde el momento mismo que la mezcla alcanza 50°C se la añaden 0,13 partes de cloruro de  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -azobis-isobutiramidinio y se deja polimerizar durante 22 horas. La mezcla es entonces refrigerada.

5 Se obtiene, con un grado de conversión de 80% en peso un latex cuya concentración en partículas es del 20% en peso. Estas partículas tienen un diámetro medio de 0,1  $\mu$ m.

Después de 6 meses, el latex obtenido no contiene ningún floculante, lo que muestra su excelente estabilidad en el almacenamiento.

10 Una parte del latex es coagulada y el polímero obtenido es secado y después en 3 veces, disuelto en el benceno y precipitado por el metanol. Sobre el polímero separado, se determina la temperatura de transición vítrea  $T_g$  en un aparato Du Pont-D3C 15 990, equipado de una célula de referencia al corindón, en atmósfera de argón, con un ascenso de temperatura lineal de 20°C/mn. Se dosifica igualmente las funciones-NH<sub>2</sub> disolviendo un peso conocido de polímero en una mezcla de benceno y de ácido acético y después titulando la solución por ácido perclórico contrastado 20 con ftalato ácido de potasio; la dosis es seguida por potenciometría.

La  $T_g$  es de 82°C.

El polímero contiene  $2 \times 10^{-5}$  moles de -NH<sub>2</sub> por gramo.

#### Ejemplo 2

25 Se opera como en el ejemplo 1, pero con 3,5 partes de laurilsulfato de sosa en lugar de las 3,8 partes de cloruro de cetiltrimetilamonio y 0,2 partes de azobis ( $\alpha$ -metilbutironitrilo sulfonato de sodio) en lugar de las 0,13 partes de cloruro,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -azobis-isobutiramidinio.

30 El grado de conversión es del 90% en peso, la concentración del latex es de 23% en peso, el diámetro de las parti-

culas es de  $0,1 \mu\text{m}$ , la estabilidad en el almacenamiento del latex superior a 6 meses y el polímero tiene una Tg de  $85^\circ\text{C}$  y contiene  $2,2 \times 10^{-5}$  moles de  $-\text{NH}_2$  por gramo.

### Ejemplo 3

5 En un reactor se introduce:

- 1.000 partes de agua,
- 7 partes de sulfosuccinato de dihexilo,
- 100 partes de estireno,
- 2,5 partes de p, p'-ditiobisanilina.

10 El aire es eliminado por paso de una corriente de nitrógeno y después la mezcla reaccional agitada es calentada a  $70^\circ\text{C}$ , temperatura que es mantenida durante todo el espacio de tiempo de la reacción.

15 Desde el momento mismo que la mezcla alcanza  $70^\circ\text{C}$ , se la añaden 1,1 partes de azobis ( $\alpha$ -metilbutironitrilo sulfonato de sodio) y se deja polimerizar durante 22 horas. La mezcla es entonces refrigerada.

A título de ejemplo comparativo se repite el mismo ensayo sin p, p'-ditiobisanilina.

20 Los resultados son los siguientes:

		<u>ex 3</u>	<u>ex comparativo</u>
- grado de conversión	% en peso	80	87
- concentración del latex	% en peso	7	7,3
- diámetro medio de las			
25 partículas	$\mu\text{m}$	0,3	0,2
- estabilidad del latex	6 meses	>	>
- polímero: $M_n^x$		10.200	188.000
		$M_w^x$ 19.000	541.000
	Tg	$^\circ\text{C}$ 80	97
30	Taux de $-\text{NH}_2$	moles/g $10 \times 10^{-5}$	0

$\bar{x} M_n$  = masa moleculares media en número

$\bar{x} M_w$  = masa moleculares media en peso

determinados por cromatografía de permeación de gel.

5 Las diferencias entre las masas moleculares y la  $\bar{M}_g$  de los productos del ejemplo 3 y del ejemplo comparativo muestran que la p, p'-ditiobisanilina ha cumplido perfectamente la misión de agente de transferencia de cadena y se ha fijado perfectamente sobre el polímero.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5  
10  
15

1. Procedimiento de preparación de polímeros estirenicos que finalizan en forma de  $-S-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$  en forma de latex estables, cuyas partículas tienen un diámetro medio comprendido entre 0,05 y 3  $\mu\text{m}$  y poseen una temperatura de transición vítrea superior a 20°C, caracterizado porque un compuesto estirenico, solo o en mezcla con un monómero vinílico o dienico copolimerizable, se polimeriza en emulsión acuosa, en presencia de 0,1 a 10% en peso de un agente de transferencia de cadena, disulfuro de aminofanilo o aminofanilmercaptan, de al menos un agente emulsificante y de un iniciador diazoico hidrosoluble.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto estirenico está representado por el estireno y sus derivados: metilestirenos, viniltolueno, etilestireno.

20  
25

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero vinílico está representado por los nitrilos acrílico y metacrílico, los acrilatos y metacrilatos de alquilo cuyo grupo alquilo contiene 1 a 10 átomos de carbono, y el monómero dienico está representado por el butadieno y sus derivados, y porque la cantidad de este monómero puede alcanzar el 90% en peso de la mezcla de los monómeros.

30  
35

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente emulsificante puesto en práctica en proporción de 0,05 a 10% en peso, con respecto al monómero es un agente aniónico y/o catiónico y/o no iónico.

40

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el iniciador diazoico hidrosoluble está representado por un azonitrilo sulfonado o carboxilado, una sal de azobis alquilamidinio y es puesto en práctica a razón de 0,01 a 3% en peso

con respecto al monómero.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración del o de los monómeros en el medio reaccional está comprendida entre 1 y 70% en peso.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de polimerización está comprendida entre 20 y 100°C.

8. Procedimiento de preparación de polímeros estirenicos que finalizan en forma de  $-S-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$  en forma de latex, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 MAR 1977

RHONE-POULENC. S. A.  
GOMEZ ACEBO Y MUJER  
Firmado: L. Costa Fernández

