



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N 248240

por "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE COMPUESTOS BASICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Es conocido el polimerizar monómeros que contienen un enlace doble de carbono-carbono y un grupo amino terciario básico, como dialkilamino-alkílester acrílico o metacrílico, o dialkilamino-alkilamidas de estos ácidos, o los correspondientes derivados funcionales del ácido maleíco o fumarico, además también otros compuestos que contienen la agrupación vinílica, con grupos amino terciarios básicos, como vinilpiridinas o éter dialkilaminoalkil- (vg. -propil)-vinílico, con otros compuestos que igualmente contienen un enlace doble de carbono-carbono.
- 5.
- 10.

248240

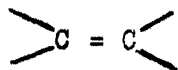


La polimerización de tales compuestos básicos es conseguida según los métodos usuales hasta el presente, por regla general, con rendimientos mucho peores que con los compuestos exentos de grupos básicos.

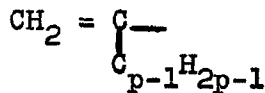
- 5. Ahora bien, se ha encontrado que estos monómeros básicos, sorprendentemente, pueden ser polimerizados de modo sencillísimo y convenientemente con ayuda de catalizadores, prácticamente de modo cuantitativo, por si solos o también pueden ser sometidos a polimerización mixta igualmente con ayuda de catalizadores, si se lleva a cabo esta reacción en 1,2-dicloroetano.

- 10. La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros de adición lineales mediante polimerización de compuestos monómeros polimerizables insaturados etilénicamente que presentan por lo menos un grupo amino terciario básico, con ayuda de catalizadores de polimerización que se caracteriza porque la polimerización tiene lugar en solución de 1,2-dicloroetano, con la medida de que en el caso de la polimerización mixta con acrilonitrilo éste es utilizado en una cantidad de a lo sumo 60% en peso referido al peso total de los compuestos polimerizables.

El término "compuestos polimerizables insaturados etilénicamente" comprende compuestos con la agrupación

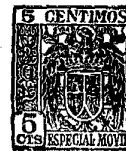


y, preferentemente, los que tienen la agrupación



- 25. en la que p significa un número entero por valor de a lo

248240



sumo 2 y que por si solos son polimerizables (homopolimerizables) y copolimerizables, y los que son solamente copolimerizables.

Como compuestos polimerizables de esta naturaleza

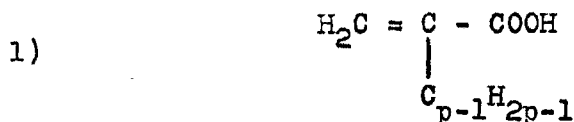
5. que tienen por lo menos un grupo amino terciario en la molécula, entran en consideración representantes de las siguientes clases de compuestos:

- a) amidas o ésteres básicos de ácidos di- o monocarboxílicos alifáticos alfa,beta-insaturados,
- 10. b) éteres vinílicos básicos,
- c) heterociclos vinílicos básicos,
- d) compuestos de vinilarilo básicos, y
- e) alilaminas con grupo amino terciario.

Para el presente procedimiento resultan particularmente bien apropiados los representantes de la clase de compuestos a).

15. Tanto para la homopolimerización, siempre que los monómeros sean homopolimerizables como asimismo para la polimerización mixta de esta clase de compuesto se utilizan preferentemente amidas básicas o ésteres básicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos alfa,beta-insaturadas polimerizables que presentan un grupo amino terciario en la porción de amida, o bien en la porción de éster de la molécula. Estas amidas y ésteres básicos se pueden derivar de cualesquiera ácidos monocarboxílicos polimerizables o copolimerizables, como el ácido crotónico, ácido furilacrílico o ácido alfa-cloroacrílico, pero particularmente de ácido etacrílico, ácido metacrílico y ácido acrílico, es decir de ácido de fórmula

20. 25.

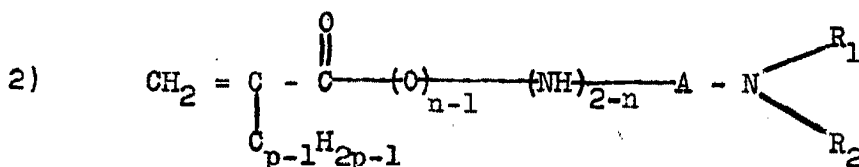


248240



en la que p significa un número entero por valor de a lo sumo 3.

Estas amidas y ésteres corresponden, preferentemente, a la fórmula general



5. en la que significan

p un número entero por valor de a lo sumo 2,

n un número entero por valor de a lo sumo 2,

A un radical hidrocarburo que forma un puente de por lo menos 2 átomos de carbono entre los heteroátomos, y

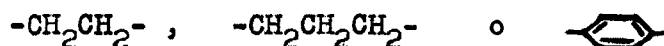
10. R_1 y R_2 radicales hidrocarburo, eventualmente substituídos, de 1 a 6 átomos de carbono que eventualmente pueden estar también unidos en un anillo heterocíclico. Para el caso

$n=1$ la fórmula simboliza una amida de un ácido copolimerizable, y para el caso

15.

$n=2$ un éster correspondiente. El radical hidrocarburo

A consiste, preferentemente, en 2 a 6 átomos de carbono, pudiendo ser alifático o carbocíclico. A título de ejemplo se citan los radicales



20. Como ejemplo de amidas básicas de fórmula 2) se citan:

gamma-dietilaminopropilamida de ácido acrílico,

gamma-dimetilaminopropilamida de ácido metacrílico,

gamma-di-(hidroxietyl)-aminopropilamida de ácido acrílico,

beta-dietilaminoetilamida de ácido metacrílico,

25. beta-dimetilaminoetilamida de ácido acrílico,

248240



(4-dimetilaminociclohexil)-amida de ácido metacrílico,
(4-dimetilaminofenil)-amida de ácido acrílico.
beta-N-morfolinoetilamida de ácido acrílico, y
beta-pirrolidino-etilamida de ácido acrílico.

5. Como ejemplos de ésteres básicos de fórmula 2) entran en cuenta:

beta-dietilamino-etiléster acrílico,
beta-dimetilamino-etiléster acrílico,
gamma-dietilamino-propiléster metacrílico,
10. gamma-di-(2-cianoetil)-aminopropiléster acrílico,
gamma-di-n-butilaminopropiléster acrílico,
gamma-difenilaminopropiléster acrílico, y
(4-dietilaminofenil)-éster acrílico.

15. Para la preparación de las amidas antes mencionadas se puede utilizar cualesquiera diaminas que contienen un grupo amino terciario y uno a lo sumo secundario. Se cita a título de ejemplo alfa-amino-beta-dietil-amino-etano, alfa-amino-gamma-dietilaminopropano, además también las diaminas que presentan un radical hidrocarburo alifático de peso molecular más elevado, como son obtenibles por acumulación de monoaminas secundarias de peso molecular más elevado a nitrilo de ácido acrílico y reducción sucesiva.

20. Para la preparación de los ésteres antes mencionados se puede recurrir a compuestos que contienen un grupo esterificable (grupo hidroxilo) y un grupo amino terciario, vg. alcanoaminas terciarias como trietanolamina, dimetil-, o dietil-, o dibutiletanolamina, dimetil-, o dietil-propanoolamina, N-metil-N-estearilaminopropanolamina, o bien a compuestos heterocíclicos como oxietilmorfolina, además a dimetilaminoxibenceno.

30. Como compuestos ulteriores que pertenecen a la clase



248240

de compuestos a) hay que mencionar amidas o ésteres básicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos alfa,beta-insaturados. Estos son preferentemente apropiados para la copolimerización pero lo son menos para la homopolimerización. Como

5. ácidos dicarboxílicos insaturados se citan el ácido maleico, ácido itanónico y, particularmente el ácido fumárico. Ejemplos de tales amidas o ésteres básicos son la gamma-dimetilaminopropilamida de ácido maleico, di- $\sqrt{\text{gamma-dimetilaminopropil}}$ -amida de ácido fumárico y el di- $\sqrt{\text{beta-dietilaminoetil}}$ -éster fumárico.
- 10.

Como ejemplos de éteres vinílicos básicos citados bajo b) han de mencionarse los éteres vinílicos con grupo amino terciario, por los que contienen solamente un grupo amino terciario y solamente radicales alifáticos, o que contienen sólo un grupo amino terciario y, además de radicales alifáticos, sólo radicales heterocíclicos o solo un radical aromático, con sólo un anillo y precisamente de seis eslabones. En detalle se indica aquí viniléter beta-dietilaminoetílico, viniléter beta-di-n-butilaminoetílico, viniléter beta-morfolinoetílico y viniléter 4-dimetilaminofenil-(1)-metílico

- 15.
- 20.
- Para los heterociclos vinílicos básicos indicados bajo c) entran en consideración: vinilimidazoles, vinilquinolinas, como la 2-vinilquinolina y, particularmente, vinilpiridinas como la alfa- o gamma-vinilpiridina, gamma- o delta-etil-alfa-vinilpiridina, además también N-vinilcarbazol y N-(2-piridino)-acrilamida.
- 25.

Como ejemplos de compuestos de vinilarilo indicados bajo d) se menciona

- 2-(dimetilamino)-estireno, 4-(dimetilamino)-estireno,
30. 2-(dietilamino)-estireno, 3-(diisopropilamino)-estireno,

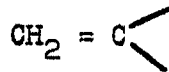


248240

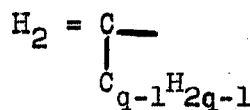
4-(dimetilamino)-3-metilestireno, 2,4-bis-(dimetilamino)-5-metilestireno, 3-(dimetilamino)-alfa-metilestireno y 4-(N,N-dimetilamino-metil)-estireno.

5. Como representantes de la clase de compuestos e) entran en cuenta, particularmente N,N-dimetilalilamina y N,N-dietilalilamina.

10. Siempre que en el presente procedimiento haya de llevarse a cabo una copolimerización, pueden utilizarse al efecto dos o varios compuestos diferentes que presentan la composición indicada al principio, o por lo menos un compuesto de esta naturaleza y uno o varios compuestos distintos, copolimerizables. Como tales entran en consideración compuestos polimerizables particularmente insaturados etilénicamente que contienen igualmente un grupo



15. particularmente un grupo



20. en el cual q significa un número entero por valor de a lo sumo 2, como ésteres vinílicos de ácidos orgánicos, por ejemplo acetato de vinilo, formiato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo, además vinilalkiloacetonas, halogenuros de vinilo, como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, compuestos de vinilarilo, como estireno y estirenos substituídos; además compuestos de la serie de los ácidos acrílicos, como ésteres a base de ácido acrílico y alcoholes, o fenoles, que no contienen grupos amino terciarios, por ejemplo acrilato de etilo, acrilato de butilo,

25.

248240



- acrilato de dodecilo, en nitrilo del ácido acrílico que es utilizado en una cantidad de a lo sumo 60% en peso referidos al peso total de los monómeros, o la amida de ácido acrílico y, preferentemente sus derivados sustituidos en el nitrógeno amídico, como acrilamida de dioxietilo, acrilamida de butilo terciario y triacrilamida de hexametilolmelamina; además derivados análogos del ácido metacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido crotónico, ácido maleico o ácido fumárico. Además, pueden ser utilizadas olefinas polimerizables como isobutileno, butadieno, o 2-clorobutadieno.
5. Preferentemente se recurre a derivados del ácido acrílico y ácido metacrílico (que no contienen átomos de nitrógeno terciario básicos) y entre éstos, particularmente, a los ésteres con alcoholes alifáticos, o a las amidas N-monosustituídas en las que un sustituyente alifático está enlazado en el átomo de nitrógeno amídico con un átomo de carbono terciario.
10. 15.

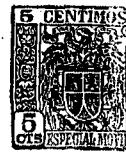
Por regla general, los compuestos básicos que presentan un grupo amino terciario, son utilizados en una cantidad de 2-98, preferentemente 10-90% en peso referidos a la cantidad total de los compuestos polimerizables, y los otros compuestos que no presentan grupos amino terciarios en una cantidad de 2-98, preferentemente 10-90% en peso.

20.

Como catalizadores de polimerización se utilizan catalizadores solubles en 1,2-dicloroetano, por ejemplo compuestos de peróxido, como peróxido de acetilo, peróxido de benzoílo, peróxido de benzoilacetilo, peróxido de lauroílo, hidroperóxido de cumol, hidroperóxido de butilo terciario, o hidroperóxido de para-mentano. Además son apropiados los catalizadores del tipo de "radical libre", como alfa,alfa'-azodisobutironitrilo, o alfa,alfa'-azobis-(isobutiramidin-clorhidrato). Su adición es dosificada de modo conocido según

25. 30.

248240



- el transcurso de reacción deseado o según las propiedades de seadas en el polimerizado. Eventualmente se puede poner en reacción varios medios que catalizan la polimerización. El efecto de los catalizadores de polimerización puede intensificarse por simultánea acción de calor. Para poder modificar la velocidad reaccional en la polimerización y el peso molecular de los polimerizados se puede adicionar los llamados reguladores como por ejemplo mercaptanos, terpenos, etc.
- 5.
- 10.

- La polimerización puede realizarse a temperatura ordinaria; pero resulta más ventajosa polimerizar a temperatura aumentada. Son apropiadas, por ejemplo, temperaturas de 40 a 85°, particularmente de 65 a 80°. En las polimerizaciones, a menudo quedan libres notables cantidades de calor, de manera que deberían estar presentes dispositivos enfriadores apropiados para estar en condiciones de mantener las temperaturas deseadas de polimerización. Esto es necesario, particularmente, cuando se polimeriza de una vez una cantidad mayor. Para poder aprovechar las cantidades de calor que quedan libres y regular fácilmente la temperatura de polimerización, en algunos casos se ha mostrado como conveniente anticipar sólo una parte de una cantidad determinada a elaborar en los aparatos de polimerización y hacer iniciarse la polimerización en esta porción. Si la temperatura en esta parte de la solución ha alcanzado una determinada altura, por ejemplo de 60 a 70°, entonces se hace afluir la solución restante, fría, de tal modo que la temperatura puede ser mantenida
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

248240



constante. Hacia el final de la polimerización, a menudo es necesaria una adición de calor externo.

- Por regla general, la cantidad de los compuestos polimerizables utilizados es de 5 a 60, preferentemente de 30 a 50% en peso, referidos a la cantidad ponderal utilizada de 1,2-dicloroetano.
- 5.

- Según la naturaleza de las condiciones de polimerización y de las materias de partida utilizadas, los compuestos polímeros son obtenidos en forma de soluciones viscosas, o de granulados. Es posible utilizar los productos que se presentan directamente en la polimerización, sin elaboración ulterior. A menudo, es preferible elaborarlos previamente de modo conveniente. Se pueden adicionar, por ejemplo, sustancias modificadoras, como emoliente, por ejemplo, ftalato de dibutilo, o de dioctilo, o ésteres sebácicos, además, pigmentos orgánicos o inorgánicos, o cargas. Además, es posible, asimismo, destilar el 1,2-dicloroetano utilizado como disolvente, por lo cual se obtienen los disolventes de polimerizados o polimerizados mixtos libres, que pueden ser neutralizados en caso deseado con ácido y que pueden ser eventualmente solubles o dispersables en agua.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los homopolimerizados o polimerizados mixtos obtenibles según la invención pueden ser utilizados para las finalidades más diversas. En general son utilizables toda parte en que lleguen a aplicación resinas de polimerización o de condensación. Los productos obtenibles, en caso de que sean preparados a base de materias de partida apropiadas, se prestan, entre otros, como materias auxiliares en las industrias textil, del cuero y papelería. Pueden servir para la producción de impregnaciones o recubrimientos, por ejemplo se puede efectuar el apres-
- 25.
- 30.



248240

to de textiles a base de fibras sintéticas, como seda al acetato, fibras poliamídicas (Nylon), o fibras de poliacrilonitrilo (Orlón) con compuestos substituídos apropiadamente.

- Diversos polimerizados también se prestan para medios de tratamiento posterior para la mejora de la solidez a lavado y agua, de coloraciones y estampaciones en material textil celulósico por colorantes hidrosolubles directos, cuya hidrosolubilidad depende de la presencia de grupos de ácido sulfónico o carboxilo. Un tratamiento posterior de esta índole también puede ser combinado con uno a base de sales de cobre.
- 5.
- 10.
- Los polimerizados obtenibles según el presente procedimiento pueden ser utilizados, particularmente, como fijadores para colorantes solubles en películas fotográficas, como agentes de ligazón para pigmentos, para animalizar fibras, como agentes de ligazón para cera y aceites sobre papel y cuero, como aceptadores de ácidos, como agentes de precipitación catiónicos, como estabilizadores para polímeros que contienen cloro, en forma de los fluosilicatos, como producto protector contra la polilla, como espesantes, emulgentes y alisadores y como conglutinantes. Además sirven también para la producción de lacas para pelo, particularmente aquellas en forma de sprays de aerosol y de recubrimientos protectores de la piel. Un terreno de aplicación particularmente valioso de los polimerizados preparados con arreglo a la invención es su empleo como endurecedores para epoxirresinas.
- 15.
- 20.
- 25.

- Las soluciones de polimerizado, obtenibles según el presente procedimiento son particularmente apropiadas para su aplicación juntamente en aminoplastos solubles en disolvente orgánicos. Como tales entran en consideración, particularmente, éteres alquílicos de productos de condensación de
- 30.



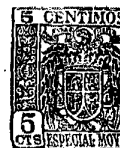
248240

- formaldehído y urea y, preferentemente, los de productos de condensación de formaldehído y melamina. Estos éteres alquílicos contienen, convenientemente, varios átomos de carbono en el radical alquilo, como por ejemplo los éteres etílico, propílico y butílico. Las soluciones de polimerizado según el invento y los aminoplastos pueden llegar a aplicación separadamente, si bien ventajosamente se producen preparaciones acabadas a base de los componentes que pueden ser utilizadas para las finalidades más diversas en las industrias textil, papelería y del cuero. Si tales preparaciones son utilizadas como medios de recubrimiento, por ejemplo para la fabricación de la llamada seda al aceite, entonces se adicionan convenientemente aún materias a modo de cera que son solubles en 1,2-dicloroetano, particularmente parafina clorada,
5. En tanto que no se indique otra cosa, en los ejemplos siguientes, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.
- 10.
- 15.

E J E M P L O 1

20. Una solución de 60 partes de 4-vinilpiridina en 140 partes de 1,2-dicloroetano es calentada en un matraz agitador provisto de refrigerante de reflujo y termómetro, bajo atmósfera de nitrógeno, a 75° de temperatura interior, después de lo cual se adicionan 0,05 partes de peróxido de lauroilo y
25. 0,05 partes de alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo. Entonces seguidamente se adicionan aún cinco veces las mismas cantidades de catalizador en intervalos de dos horas y se enfría dos horas a temperatura ambiente, después de la última adición.
30. Se obtiene una papilla espesa de polivinil piridina pulverulenta, que es aspirada y secada al vacío. Después de

248240



la pulverización se obtiene un polvo violeta grisáceo. El rendimiento en polímero es un 87 a 88% del teórico.

5. Si se lleva a cabo la polimerización bajo las mismas condiciones, pero en vez de en 1,2-dicloroetano en tolueno, entonces se obtiene un rendimiento en polímero de un 50 a 51% del teórico.

E J E M P L O 2

10. Una solución de 30 partes de acrilamida de N-dietilamino propilo, 30 partes de éter dibutilaminoetilvinílico y 90 partes de 1,2-dicloroetano es calentada, según el modo descrito en el ejemplo 1, a 75° de temperatura interior, después de lo cual se adicionan 0,05 partes de peróxido de lauroilo y 0,05 partes de alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo. Dentro de pocos minutos la temperatura sube de 13° y seguidamente
15. se vuelve a bajar otra vez hasta a unos 85°. En intervalos de 3 horas se adicionan aún cinco veces las mismas cantidades de catalizador como antes y, seguidamente, cada tres horas, aún seis veces 0,1 parte de alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo. 6 horas después de la última adición de catalizador se enfría
20. a temperatura ambiente.

Se obtiene una solución pardusca, casi clara, de viscosidad media. El rendimiento en polímero es de aproximadamente 72%, el contenido seco en resina de unos 30%.

25. La resina da una película aproximadamente clara, casi incolora que sólo presenta reducida pegajosidad.

E J E M P L O 3

30. 15 partes de crotonato de dietilaminoetilo son neutralizadas con 4,87 partes de ácido acético al 100% y diluidas con 150 partes de 1,2-dicloroetano. Se le adicionan 45 partes de acrilamida de butilo terciario y 40 partes de acrilato de etilo, y se calienta en un matraz agitador, provisto



248240

- de refrigerante de reflujo y termómetro, en atmósfera de nitrógeno a aproximadamente 70 a 73° de temperatura interior, adicionando seguidamente 0,05 partes de peróxido de lauroílo y 0,05 partes de alfa,alfa'-azodiisobutironitrilo. Al cabo
5. de 15 minutos la temperatura ha subido de 11° y vuelve a bajar otra vez paulatinamente a la temperatura inicial. Cuando ésta haya sido alcanzada se adiciona otra vez 0,05 partes de peróxido de lauroílo y 0,05 partes de alfa,alfa'-azodiisobutironitrilo y, seguidamente, cada 2 horas, aún en total
10. ocho veces las mismas cantidades de catalizador. 2 horas después de la adición de la última cantidad de catalizador, se enfría a temperatura ambiente.

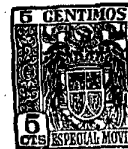
- Se obtiene una solución clara, fluidoviscoa, de un rojo obscuro. La resina se precipita inmediatamente con adición de agua. El rendimiento en polímero es de aproximadamente 92%, el contenido en seco de un 38 a 40°.
- 15.

- 5 partes de la solución resinosa al 40% aproximadamente, antes descrita, son diluídas con 15 partes de alcohol absoluto y enfriadas a -5 a -10°. La solución es cargada en un frasco de aerosol a presión, después de lo cual se añaden 30 partes de una mezcla de monofluotriclorometano y diclorodifluometano en la proporción de 1 : 1, cerrando con una válvula especial para laca de pelo.
- 20.

- Un pelo pulverizado con esta preparación de aerosol de laca para pelo obtiene un hermoso brillo, puede ser bien peinado sin presentar al efecto ninguna carga electroestática. La laca puede eliminarse del pelo por simple lavado del cabello.
- 25.

E J E M P L O 4

30. Una mezcla de 36 partes de acrilamida de butilo ter-



248240

- ciario, 36 partes de cloruro de vinilideno, 18 partes de N-(gamma-dietilaminopropil)-acrilamida y 210 partes de 1,2-dicloroetano, es calentada en un matraz agitador cerrado herméticamente a los gases con refrigerante de reflujo y termómetro, a 40° de temperatura interior, después de lo cual se
5. adicionan 0,09 partes de alfa,alfa'-azodiisobutironitrilo. Seguidamente se agrega en intervalos de una hora cuatro veces 0,09 partes de alfa,alfa'-azodiisobutironitrilo. Una hora después de la última adición de catalizador se aumenta la
10. temperatura interior de 5° y se repite este aumento cada 2 horas, hasta que se haya alcanzado la temperatura interior de 65°, después de lo cual al cabo de dos horas ulteriores es enfriado a temperatura ambiente. Durante el aumento escalonado de temperatura se agregan cada hora aún en total diez
15. veces 0,09 partes de alfa-alfa'-azodiisobutironitrilo.

Se obtiene una solución pardorrojiza altamente viscosa a modo de gel que es potestativamente diluible con alcohol o 1,2-dicloroetano. El rendimiento en polímero es de aproximadamente 95% del teórico, el contenido seco en resina

20. de 29 a 30%.

E J E M P L O 5

- Una mezcla de 36 partes de acrilamida de butilo terciario, 36 partes de estireno, 18 partes de acrilamida de N-(gamma-dietilaminopropilo) y 210 partes de 1,2-dicloroetano
25. es calentada en un matraz agitador, provisto de refrigerante de reflujo y termómetro, a 70° de temperatura interior, después de lo cual se adicionan 0,09 partes de alfa,alfa'-azodiisobutironitrilo. En intervalos de 1 hora seguidamente es
30. adicionada aún catorce veces la misma cantidad de catalizador y una hora después de la última adición se enfría a tem-



248240

peratura ambiente.

Se obtiene una solución roja, fluidoviscosa que es miscible en alcohol o 1,2-dicloroetano en cualquier proporción. El rendimiento en polímero es de un aproximadamente 94% del teórico, el contenido resinoso en seco de más o menos 29 a 30%.

5.

EJEMPLO 6

La mitad de una solución de 24 partes de acrilonitrilo y 16 partes de acrilamida de N,N-dietilaminopropilo en 60 partes de 1,2-dicloroetano es calentada en un matraz agitador, provisto de refrigerante de reflujo y termómetro, a 70° de temperatura interior, después de lo cual se agregan 0,05 partes de peróxido de lauroilo y 0,05 partes de alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo. Al cabo de 10 minutos se comienza con la adición de la mitad restante de la solución de monómeros antes descrita. Después de 45 minutos que ha quedado todo adicionado a gotas y se añaden ulteriores 0,05 partes de peróxido de lauroilo y 0,05 partes de alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo, repitiendo la misma adición en intervalos de 2 horas todavía dos veces. 2 horas después de la última adición de catalizador se enfría a temperatura ambiente.

10.

15.

20.

Se obtiene una solución de viscosidad media, de un rojo obscuro de aspecto claro; el rendimiento en polímero es de un aproximadamente 86% del teórico.

25.

EJEMPLO 7

Una solución de 20 partes de acrilonitrilo y 20 partes de metacrilamida de N,N-dietilaminopropilo en 60 partes de 1,2-dicloroetano es polimerizada según la manera descrita en el ejemplo 1.

30.

Se obtiene una solución roja oscura, clara, de baja

248240



viscosidad. El rendimiento en polímero es de un 79% del teórico.

5. Se mezclan 4 partes de la solución resinosa al 35% aproximadamente antes descrita con 0,3 partes de un éter poliglicídico a base de 1,4-butandiol y epíclorhidrina con 7,5 equivalentes de epóxido/kg.

Una película producida a base de esta mezcla es endurecida durante 15 minutos a 90° y seguidamente aún durante 10 minutos a 130°.

10. Se obtiene una resina plástica pardoamarillenta que es prácticamente insoluble en acetona en ebullición.

E J E M P L O 8

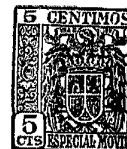
15. Una solución de 16 partes de acrilonitrilo y 24 partes de 4-vinilpiridina en 60 partes de 1,2-dicloroetano es polimerizada según el modo descrito en el ejemplo 1.

Se obtiene un grumo compacto, gomoso, azul grisáceo que, después del secado en vacío a 80° y pulverización subsiguiente, da una resina quebradiza oscura. El rendimiento en polímero es de aproximadamente 81 a 82% del teórico.

20. E J E M P L O 9

25. La mitad de una solución de 40 partes de acrilamida de N,N-dietilaminopropilo en 60 partes de 1,2-dicloroetano es calentada en un matraz agitador, provisto de refrigerante de reflujo y termómetro, a 75° de temperatura interior, después de lo cual se adicionan 0,1 parte de alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo. Al cabo de 10 minutos se presenta una subida de temperatura de unos 5°, después de lo cual se adiciona a gotas dentro de 30 minutos la mitad restante de la solución antes descrita, 5 minutos después de terminada la adición a gotas se añade otra vez 0,1 parte de alfa, alfa'-azodi
- 30.

248240



isobutironitrilo, repitiendo la misma adición aún dos veces en intervalos de dos horas. 2 horas después de la última adición de catalizador se enfría a temperatura ambiente.

5. Se obtiene una solución resinosa amarilla, clara, de baja viscosidad. El rendimiento en polímero es de un 95% del teórico.

E J E M P L O 10

10. La mitad de una solución de 28 partes de acrilamida de N,N-dietilaminopropilo y 12 partes de cetona metilvinílica en 60 partes de 1,2-dicloroetano es calentada en un matraz agitador, provisto de refrigerante de reflujo y termómetro, a 75° de temperatura interior, después de lo cual se adiciona 0,1 parte de alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo. Al cabo de 10 minutos se presenta una subida moderada de temperatura de unos 2°, después de lo cual se adiciona a gotas dentro de 30 minutos la mitad restante de la solución antes descrita. 5 minutos después de terminada la adición a gotas se añade otra vez 0,1 parte de alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo y se repite la misma adición todavía dos veces en intervalos de dos horas. Después de 2 horas ulteriores se agregan 0,2 partes de peróxido de lauroílo y 8 horas más tarde se repite la misma adición otra vez, después de lo cual se enfría al cabo de ulteriores 8 horas a temperatura ambiente.

15. Se obtiene una solución pardo obscura de baja viscosidad. El rendimiento en polímero es de aproximadamente 86% del teórico.

20. Se mezclan 4 partes de la solución resinosa al 35% aproximadamente, antes descrita, con 0,3 partes de éter poliglicídico a base de 1,4-butandiol y epíclorhidrina con 7,5 equivalentes de epóxido/kg.
- 25.
- 30.



Una película producida a base de esta mezcla es endu
recida durante 15 minutos a 90° y seguidamente aún durante
10 minutos a 130°.

Se obtiene una resina amarilla, plástica, que queda
5. ampliamente insoluble en acetona hirviente.

E J E M P L O 11

Una solución de 15,2 partes de anhídrido maleico, 24
partes de éter vinilisobutílico y 0,8 partes de acrilamida
de p-dimetilaminofenilo es calentada en 60 partes de 1,2-di-
10. cloroetano en un matraz agitador, provisto de refrigerante
de reflujo y termómetro a 75° de temperatura interior, des-
pués de lo cual se adiciona 0,1 parte de alfa, alfa'-azodiiso
butironitrilo y 0,1 parte de peróxido de lauroílo, repitien-
do la misma adición en intervalos de dos horas todavía tres
15. veces. 2 horas después de la última adición de catalizador
se enfría a temperatura ambiente.

Se obtiene una solución de coloración oscura, de al
ta viscosidad. El rendimiento en polímero es de aproximada-
mente 93% del teórico.

20. E J E M P L O 12

Una solución de 4 partes de acrilato de N,N-dietilami-
noetilo y 36 partes de acrilamida de dietilaminopropilamino-
propilo en 60 partes de 1,2-dicloroetano es polimerizada del
modo descrito en el ejemplo 11.

25. Se obtiene una solución clara, amarilla, de baja vis-
cosidad. El rendimiento en polímero es de casi 100%.

E J E M P L O 13

En un autoclave agitador de 1000 partes en volumen de
cabida es calentada una solución de 72 partes de butadieno,
30. 36 partes de acrilonitrilo y 12 partes de acrilamida de p-di

248240



- metilaminofenilo en 180 partes de 1,2-dicloroetano en presencia de 0,6 partes de peróxido de lauroílo y 1,5 partes de peróxido de metiletilcetona (al 40% en tolueno) a 80° de temperatura exterior. La presión inicial es de 4,5 atmósferas efectivas. Al cabo de una polimerización de 24 horas, a temperatura exterior constante, la presión ha bajado a 3,1 atmósferas efectivas, quedando constante, después de lo cual se enfría a temperatura ambiente.
- 5.
- Se obtiene una solución de coloración oscura de baja viscosidad. El rendimiento en polímero es del 33 al 34% del teórico.
- 10.
- E J E M P L O 14
- La mitad de una solución de 2 partes de acrilamida de N,N-dietilaminopropilo, 14 partes de acrilato de n-butilo y 24 partes de acetato de vinilo en 60 partes de 1,2-dicloroetano, es calentada en un matraz agitador provisto de refrigerante de reflujo y termómetro, a 75° de temperatura interior, después de lo cual se adicionan 0,05 partes de peróxido de lauroílo y 0,05 partes de alfa,alfa'-azodiisobutironitrilo. Al cabo de 10 minutos se comienza a dejar afluir la mitad restante de la solución de monómeros antes descrita. Al cabo de 30 minutos ha quedado todo adicionado a gotas y se añaden ulteriores 0,05 partes de peróxido de lauroílo y 0,05 partes de alfa,alfa'-azodiisobutironitrilo, repitiendo la misma adición en intervalos de 2 horas todavía dos veces. 2 horas después de la última adición de catalizador se enfría a temperatura ambiente.
- 15.
- 20.
- 25.
- Se obtiene una solución clara, amarilla, de consistencia siruposa; el rendimiento en polímero es de aproximadamente 75% del teórico.
- 30.



248240

E J E M P L O 15

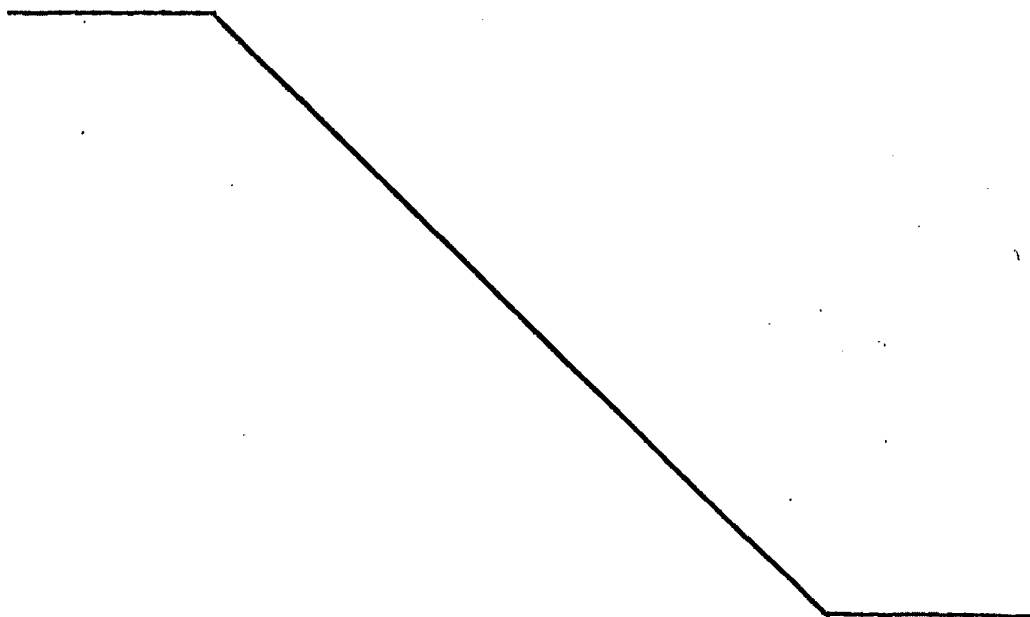
Una solución de 24 partes de acrilonitrilo y 16 partes de metacrilato de N,N-dietilaminoetilo en 60 partes de 1,2-dicloroetano es polimerizada del modo descrito en el

5. ejemplo 14, si bien se adiciona, 2 horas después de la última adición de catalizador, aún 1 parte de solución de peróxido de metiletilcetona (al 40% en tolueno), polimerizándose posteriormente durante ulteriores 12 horas, después de lo cual se enfría a temperatura ambiente.

10. Se obtiene una solución clara, amarilla, fluidoviscosa. El rendimiento en polímero es de aproximadamente 55% del teórico.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

15.



22-



N O T A

248240

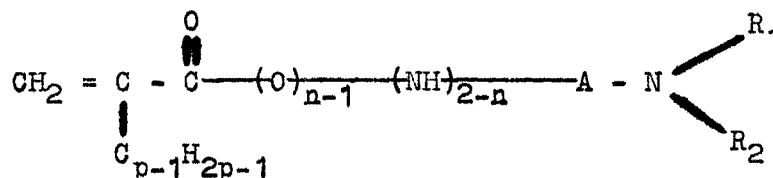
Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms. 56 371 del 27 febrero 1958; 60 134 del 2 Junio 1958 y 68 644 del 23 de Enero 1959, existiendo en todas ellas unidad de invención:

5. 1. Procedimiento para la preparación de polímeros de adición lineales mediante polimerización de compuestos monómeros polimerizables etilénicamente insaturados que presentan por lo menos un grupo amino terciario básico, con ayuda de catalizadores de polimerización, c a r a c t e r i z a d o porque la polimerización tiene lugar en solución de 1,2-dicloroetano, con la medida de que en el caso de la polimerización mixta con acrilonitrilo, éste es utilizado en una cantidad de a lo sumo 60% en peso referidos al peso total de los compuestos polimerizables.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos polimerizables utilizados para la polimerización están presentes en una cantidad de 5 a 60%, preferentemente 30 a 50% en peso, referidos a la cantidad ponderal utilizada de 1,2-dicloroetano.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se somete amidas o ésteres básicos de ácidos di- o monocarboxílicos alifáticos, etilénicamente insaturados en posición alfa,beta, éteres vinílicos básicos, heterociclos vinílicos básicos, compuestos de vinilarilo básicos, o alilaminas con grupo amino terciario, a la polimerización.
20. 25.

248240



4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se somete los compuestos polimerizables básicos a la homopolimerización.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se somete mezclas de por lo menos dos compuestos polimerizables básicos, a la copolimerización.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se somete los compuestos polimerizables básicos con otros compuestos polimerizables etilénicamente insaturados que no presentan grupos amino terciarios básicos, a la copolimerización.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se utiliza como otro compuesto polimerizable un éster del ácido acrílico.
8. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se utiliza como otro compuesto polimerizable una acrilamida substituída en el grupo amido.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se utiliza materias de partida de fórmula general



en la que significa

- p un número entero por valor de a lo sumo 2,
 n un número entero por valor de a lo sumo 2,
 A un radical hidrocarburo que forma un puente de por lo

248240



menos 2 átomos de carbono entre los heteroátomos, y R_1 y R_2 radicales hidrocarburo, eventualmente substituídos de uno a seis átomos de carbono, que pueden estar unidos eventualmente también en un anillo heterocíclico.

5. 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se utiliza la gamma-dietilaminopropilamida del ácido acrílico como materia de partida.

10. 11. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se utiliza el beta-dietilaminoetiléster metacrílico como materia de partida.

12. Procedimiento para la polimerización de compuestos básicos.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de 24 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Barcelona, para Madrid, a 26 de Febrero de 1.959.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

[Handwritten signature]