



SEP. 1964

304136

304136

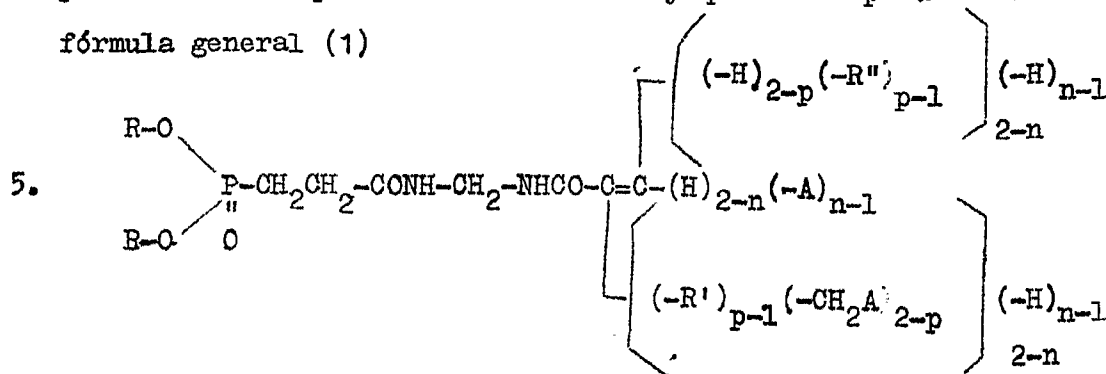
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS AMIDAS N-SUBSTITUIDAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la preparación de monómeros polimerizables que contienen fósforo y que corresponden a la fórmula general (1)

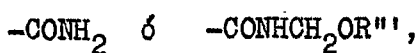
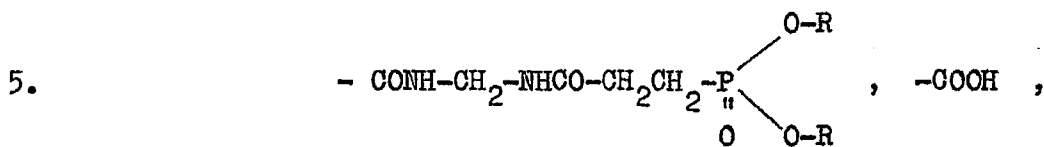




304136

donde

A representa



10. R representa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, cicloalquilo o arilo,

R' y R'' representa cada una hidrógeno o metilo,

R''' representa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

15. n y p representan cada una el número 1 ó 2.

Los compuestos de la fórmula (1) se derivan de amidas alfa:beta-etilénicamente insaturadas de, ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos con 3 a 5 átomos de carbono.

Cuando n y p en la fórmula (1) representan el número 1,

20. los compuestos se derivan del ácido itacónico; cuando $n = 1$ y $p = 2$, se trata principalmente de compuestos del ácido acrílico, del ácido metacrílico o del ácido crotónico. Si $n = 2$, se originan compuestos del ácido maleico o del ácido fumárico. Preferentemente n representa 1, p representan 2 y

25. R' representa hidrógeno, o R' representa metilo y R'' repre-



304136

senta hidrógeno. Cuando R''' representa alquilo, atañe de preferencia a metilo,

Los compuestos de la fórmula (1) se obtienen:

5. a) haciendo reaccionar una N-metilolamida de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico alfa:beta-insaturado con una beta- $\overline{\text{di}}$ -alquil-, -cicloalquil- o -arilfosfono $\overline{\text{7}}$ -propionamida, desdoblándose agua, o bien
10. b) haciendo reaccionar una amida de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico alfa:beta-insaturado con una beta- $\overline{\text{di}}$ -alquil-, -cicloalquil- o -arilfosfono $\overline{\text{7}}$ -N-metilolpropionamida, desdoblándose agua, o bien
15. c) haciendo reaccionar una amida de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico alfa:beta-insaturado, substituída en el átomo de amidonitrógeno por N-metilen-beta-cloropropionamida, con un fosfito de dialquilo, cicloalquilo o arilo.

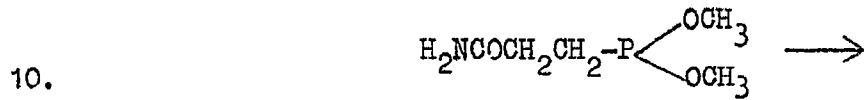
20. La preparación del compuesto de la fórmula (1) se desarrolla convenientemente según a), o sea mediante condensación de la N-metilolamida con el compuesto de fosfonopropionamida. En el caso de N-metilolacrilamida y beta- $\overline{\text{di}}$ metilfosfono $\overline{\text{7}}$ -propionamida, la reacción se desarrolla según, la ecuación (a):

17 SEP 1967

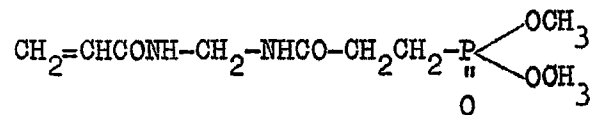
304136



N-metilolacrilamida

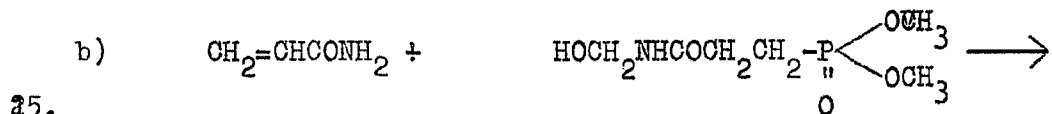


beta-[dimetilfosfono]-propionamida

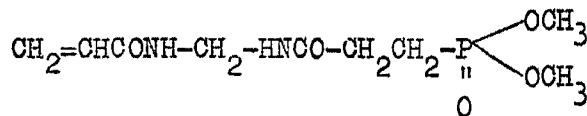


10. Metilen-N-acrilamida-N'-beta-(dimetilfosfono)-propionamida.

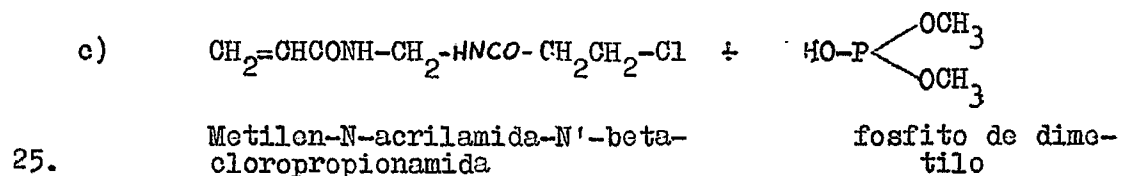
Las correspondientes ecuaciones reaccionales para los métodos b) y c) son:

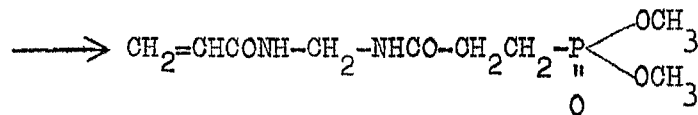


acrilamida beta-(dimetilfosfono)-N-metilol-propionamida



20. y





5.

La condensación según a), así como la condensación según b), se efectúa convenientemente en solución acuosa a pH de 0 a 6,5, y de preferencia de 1 a 3, y a temperaturas de 20 a 70, de preferencia de 40 a 60° C. La

10. concentración de producto final en la solución acuosa es de 5 a 95 %. Para obtener el producto de la condensación, puede eliminarse el agua mediante destilación azeotrópica. La aducción de fosfito de dimetilo a metilen-N-acrilamida-N'-beta-cloropropionamida conforme a la ecuación c) se realiza ventajosamente en presencia de aceptores de ácido.

20. La preparación de la beta-[dimetilfosfona]-propionamida utilizada como materia de partida (ecuación a) y de la beta-[dimetilfosfona]-N-metilol-propionamida (ecuación b) puede efectuarse por aducción de fosfito de dimetilo a acrilamida o a N-metilolacrilamida. La preparación de metilen-N-acrilamida-N'-beta-cloropropionamida (ecuación c) se realiza de manera conocida mediante condensación de N-metilolacrilamida y beta-cloropropionamida.

25. Los compuestos monómeros según la fórmula (b) pueden polimerizarse, en solución o en emulsión y en presencia de catalizadores que cedan radicales libres o tengan



- acción iónica, consigo mismos, con otro compuesto correspondiente a la fórmula (1) o con otros compuestos polimerizables, formando polímeros altos lineales. Según como se elijan las materias de partida se obtienen así homólogos
5. poliméricos lineales, unipolímeros o multipolímeros lineales. Los homólogos poliméricos se obtienen empleando unidades monoméricas exclusivamente idénticas; los unipolímeros, empleando dos o más unidades monoméricas que correspondan exclusivamente a la fórmula general (1); y los multipolímeros, empleando por lo menos una unidad monomérica de la fórmula general (1) y por lo menos otra unidad monomérica polimerizable (véase "Die Makromolekulare Chemie", 38, 1960, página 2 y siguientes). Como compuestos monomeros aptos para la preparación de multipolímeros pueden emplearse:
 - a) ésteres vinílicos de ácidos orgánicos, por ejemplo acetato de vinilo, formiato de vinilo, butirato de vinilo y benzoato de vinilo,
 - b) vinilalquilcetonas, como la vinilmetilcetona,
 20. c) haluros de vinilo, como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo y cloruro de vinilideno,
 - d) compuestos de vinilarilo, como estireno y estirenos substituídos,
 - e) derivados de la serie del ácido acrílico, como el
 25. nitrilo de ácido acrílico o la amida de ácido acrí-



1964

- 7 -

- lico, y preferentemente sus derivados substituídos en el amidonitrógeno, como la N-metilolacrilamida, el éter alquílico de N-metilolacrilamida, la N,N-dihidroxiotilacrilamida, la N-tercibutilacrilamida y la hexametilolmoñamintriacrilamida, y
5. f) los ácidos, y en particular los ésteres, de la serie del ácido acrílico, o sea: ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos insaturados alfa:beta-etilénicamente, con 3 a 5 átomos de carbono, por ejemplo ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido crotónico, ácido maléico, ácido fumárico o ácido itacónico y monoalcoholes o dialcoholes con 1 a 18 átomos de carbono o fenoles, por ejemplo acrilato de etilo,
10. acrilato de glicidilo, acrilato de butilo, éster monoglicólico de ácido acrílico o acrilato de dodecilo, y
15. g) Pueden además utilizarse olefinas polimerizables, como el isobutileno, el butadieno o el 2-clorobutadieno.
- 20.

Preferentemente se emplea cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico y sus ésteres, como el éster etílico de ácido acrílico, el éster butílico de ácido acrílico, el éster glicidílico de ácido acrílico, el éster mo-

25.

17 SEP 1944

- noglicólico de ácido acrílico, y asimismo acrilato cálcico, acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, éter metílico de N-metilolacrilamida, N-tercibutilacrilamida, acetato de vinilo, acrilonitrilo, estireno, cloruro de vinilideno y butadieno. Se obtienen multipolímeros sumamente valiosos a base de una unidad monomérica de la fórmula (1), y en particular de metilen-N-acrilamida-N'-beta- γ -[dimetilfosfona]-propionamida, N-metilolacrilamida o éter metílico de N-metilolacrilamida, y un éster de la serie del ácido acrílico. Los polímeros altos están constituidos generalmente por 5 a 100 % de un compuesto de la fórmula general (1) y 95 a 0 % de otro compuesto. Según las condiciones de polimerización que se elijan, los polímeros altos se obtienen en forma líquida, de gel, de emulsión o de granulado.

- Los polímeros altos de este invento contienen fósforo y pueden emplearse por tanto con resultado muy liasonjero en todas las partes donde debe lograrse una acción incombustibilizante o una acción biocida. Los polímeros pueden aplicarse por sí solos, en solución o en emulsión. Son aptos para preparar cuerpos moldeados, revestimientos sobre materias no porosas, como metal, vidrio o madera, o impregnaciones o aprestos sobre materias porosas, como géneros textiles, papel o cuero. Sumamente valiosas son las impregnaciones sobre géneros textiles a base de fibras na-



304130

- turales, modificadas o totalmente sintéticas, como algodón, viscosa, 2 1/2-acetato de celulosa, triacetato de celulosa, fibras de poliéster, de acrilonitrilo o de nylon. Los polímeros altos pueden emplearse también junto con otros
5. polímeros altos o condensados previos, como aminoplastos, por ejemplo productos de condensación de formaldehído con urea, cianamida, diciandiamida o, en particular, melamina. Es conveniente, para llevar los polímeros altos al estado insoluble, calentarlos a temperaturas de 100 a 180° C. Otro
10. empleo consiste en la copolimerización con poliésteres polimerizables, por ejemplo con poliésteres de anhídrido maleico, anhídrido ftálico y etilenglicol. Las masas de poliéster endurecidas mediante polimerización poseen sobresalientes propiedades incombustibilizantes.

15.

E J E M P L O 1.

Síntesis de metilol-N-acrilamida-N'-beta-dimetil-
fosfono-propionamida

20.

- a) 4,8 moles de beta-dimetilfosfono-propionamida se condensan con 4,8 moles de metilolacrilamida en solución acuosa al 77 %.
- El tiempo de reacción es de 4 horas; la temperatura, de 50° C; y el pH, de 3,1 a 3,6.

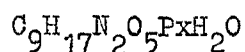
25.



304136

El rendimiento es del 96 %. Se destila azeotrópicamente con isopropanol una parte de la solución y, después de secar en alto vacío, se obtiene un producto que da el análisis siguiente:

5.



calculado: C 38,50 H 6,52 O 34,00 N 9,95 P 11,00

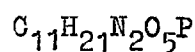
hallado : C 36,85 H 6,80 O 34,11 N 9,64 P 12,60

10.

b) 1 mol de beta-diethylfosfono-N-metilol-propionamida, presente en forma de solución acuosa al 80 %, se trata con 1 mol de acrilamida y 200 mg de hidroquinona. Se ajusta el pH a 3-4 con HCl y se agita la solución reaccional a 50° C durante 4 horas.

15.

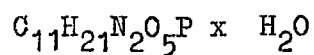
Para eliminar el agua, una parte del compuesto obtenido se aísla mediante destilación azeotrópica. El producto da el análisis siguiente:



20.

calculado: P 10,81

hallado : P 10,81



calculado: C 42,58 H 7,45 N 9,0 O 30,88 P 10,32

hallado : C 42,25 H 7,75 H 8,31 O 30,88 P 10,81



304136

EJEMPLO 2.

Síntesis de metilen-N-itaconamida-N'-beta- $\overline{\text{dimetilfosfono}}$ -propionamida

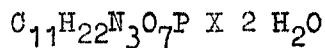
5.

- a) 0,37 moles de itacon-N¹-amida-N²-metilolamida se condensan con 0,37 moles de beta-dimetilfosfonopropionamida en solución acuosa al 40,5 %. El tiempo de reacción es de 4 1/2 horas, la temperatura de 50°C y el pH de 1,0 a 1,5. El rendimiento es del 94 %.

10.

Una parte de la solución se somete a elaboración final del modo que se ha expuesto en el Ejemplo 1, y da un análisis que concuerda con la fórmula

15.



calculado: C 35,2 H 6,95 N 11,20 O 38,4 P 8,25

hallado : C 33,53 H 6,27 N 11,22 O P 7,81.

EJEMPLO 3.

20.

Síntesis de metilen-N-crotonamida-N'-beta- $\overline{\text{dimetilfosfono}}$ -propionamida

25.

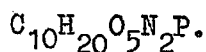
Se condensa 1 mol de crotonamida con 1 mol de beta- $\overline{\text{dimetilfosfono}}$ -propionamida en solución acuosa al



304136

53 %. La duración de la reacción es de 4 horas, la temperatura de 50° C y el pH de 1,0 a 1,5. El rendimiento es del 97 %.

Una parte de la solución se destila azeotrópicamente con isopropanol. Después de secada en alto vacío da el producto analítico desecado:

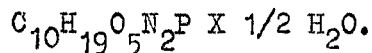


10. EJEMPLO 4.

Síntesis de metileno-N-metacrilamida-N'-beta-
dimetilfosfono-propionamida

15. Se condensa 1 mol de beta-dimetilfosfono-propionamida con 1 mol de metilolmetacrilamida en solución acuosa al 60 %.

El tiempo de reacción es de 4 horas; la temperatura, de 50° C; y el pH, de 1,0 a 1,8. El rendimiento asciende al 85 %. El tratamiento final del modo descrito
20. en el Ejemplo 1, da, según el análisis, un compuesto





E J E M P L O 5.

Síntesis de metilon-N-fumarodiamida-N'-beta-
/dimetilfosfono/-propionamida

5. Se condensan 0,5 moles de diamida de ácido fumárico con 0,5 moles de metilolamida de ácido beta-/dimetilfosfono/-propiónico en solución acuosa al 62 %. Para evitar que se formen dos capas, se añaden 20 cc de metanol. El tiempo de reacción es de 4 horas; la temperatura, de 10. 50° C; el pH, de 1,0 a 1,2; y el rendimiento, del 80 %.

- El tratamiento final del modo que se ha descrito en el Ejemplo 1 da un producto analítico cuyo contenido de P es un poco demasiado alto (14 % en lugar de 11,6 % de P, como lo calculado), cosa que cabe atribuir a cierta 15. formación de ácido fumárico-N,N'-/dimetilen-di-beta-(dimetilfosfono)-propionamida/-diamida.

E J E M P L O 6.

20. Síntesis de metilen-N-crotonamida-N'-beta-
/dimetilfosfono/-alfa-metilpropionamida
-

- Se condensan 0,5 moles de metilolcrotonamida 25. con 0,5 moles de beta-/dimetilfosfono/-alfa-metilpropio-



namida en solución acuosa al 56 %.

El tiempo de reacción es de 4 horas; la temperatura, de 50° C; y el pH, de 1,2 a 3,0. El rendimiento asciende al 96 %. Con fines de polimerización, 1 parte de

5. la solución acuosa se trata con 0,1 g de persulfato potásico. El tiempo de reacción es de 6 horas; la temperatura de la reacción, de 60° C; y el pH, de 3,0 a 4,0. De la solución acuosa se precipita un polímero céreo, de color cremoso.

10. Se seca una muestra a 120° C y en alto vacío y se la somete a análisis. El análisis de combustión depona por un monómero de la fórmula aditiva $C_{11}H_{21}O_5N_2P$. Si se mantiene una muestra del polímero en la llama no brillante de un mechero Bunsen, la muestra se carboniza sin arder.

15.

E J E M P L O 7.

Síntesis de metileno-N-ácido maléico-monoamida-
N-beta-/dibutilfosfono7-alfa-metilpropionanida

20.

Se condensan 0,25 moles de monoamida de ácido maléico con 0,25 moles de amida de ácido beta-/dibutilfosfono7-alfa-metil-metilolpropiónico en solución acuosa al 50 %. Para evitar la formación de capas, se añaden 20 cc de metanol. El tiempo de reacción es de 4 horas; la temperatura, de 50° C; y el pH, de 1,0 a 1,3. El rendimiento

25.



1004

- 15 -

asciende al 91 %.

Una muestra elaborada como en el Ejemplo 1 da, según el análisis, un compuesto:



E J E M P L O 8.

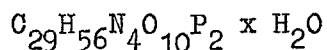
10. Síntesis de N,N'-di-[(beta-dibutilfosfonopropionamida)-metilen]-itacondiamida

Se condensan 0,15 moles de dimetilol-diamida de ácido itacónico con 0,30 moles de beta-[(dibutilfosfono)propionamida en solución acuoso-metanólica al 33 %.

15. El tiempo de reacción es de 4 horas; la temperatura, de 50° C; y el pH, de 1,0 a 1,3. El rendimiento asciende al 87 %.

Los cristales aislados se descomponen a 330 C. Una hidrogenación da 100% de ligaduras dobles. El análisis de combustión depono por la fórmula:

20.



25. La síntesis de la metilen-N-acrilamida-N'-beta-[(dilaurylfosfono)propionamida y de la metilen-N-acrilamida-N'-beta-[(diestearilfosfono)propionamida se logra mediante

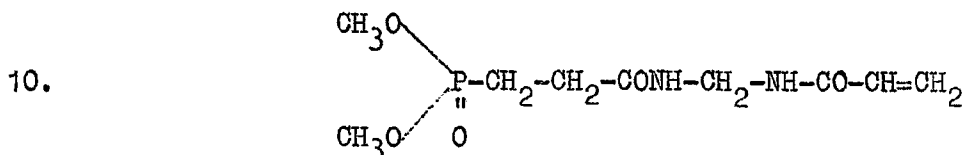


30.1

condensación de metilolacrilamida con las correspondientes fosfonopropionamidas en benceno con un rendimiento del 20 % aproximadamente.

5. EJEMPLO 9.

86,0 partes de una solución acuosa al 78 % de



preparado según el Ejemplo 1, se mezclan con 240 partes de agua desionizada y

15. 64 partes de alcohol etílico absoluto y, en un matraz agitador de 500 volúmenes, se calientan a 60° C bajo atmósfera de nitrógeno.

El matraz agitador está provisto de refrigerador de reflujo y termómetro. A 60° C, se añade una solución de

20. 0,15 partes de persulfato potásico en 3 partes de agua, con lo que inicia de inmediato la polimerización, lo cual se reconoce por un ligero aumento de temperatura y un manifiesto incremento de la viscosidad. Al cabo de una hora más o menos, se añade todavía una solución de 0,15 partes

25. de persulfato potásico en 3 partes de agua y se polimeriza



durante 1 hora más, a 70° C aproximadamente.

Se obtienen 270 partes de una solución incolora, viscosa y con un contenido de resina del 18,3 %.

215 partes de la solución acuosa de resina al

- 5. 18 % aproximadamente se diluyen con 215 partes de agua y se añaden 67,5 partes de óxido pentametilico de hexametilol-melamina y 2,5 partes de cloruro de amonio. Con secado intermedio, se fulardean 2 veces cada uno un tejido de algodón y un tejido de lana celulósica y por último se endurecen
- 10. durante 5 minutos a 160° C.

El tejido de algodón no arde; el tejido de lana celulósica arde brevemente y se apaga por sí solo. Un tejido de poliéster impregnado de la misma manera se seca a 80° C en el bastidor y se endurece a temperatura de 150 a 160° C,

- 15. Después de tres lavados (3xSNV-3), el tejido no arde.

E J E M P L O 10.

Se polimerizan los compuestos siguientes:

- 20. a)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CONH} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \end{array}$$
 48%
- b) N-metilolacrilamida 20%
- 25. c) cloruro de vinilideno 20%



- d) acrilato de n-butilo 304.25 10%
- e) acrilato de Ca 2%

5. A) En un matraz agitador de 500 volúmenes, provisto de refrigerador de reflujo, termómetro y depósito de alimentación, se disuelven 0,18 partes de sulfato sódico de laurilo en 84 partes de agua desionizada y se añaden 0,7 partes de una solución acuosa de acrilato cálcico al 25,3 % en peso, 0,18 partes de tetracloruro de carbono, 0,9 partes de acrilato de n-butilo, 1,8 partes de cloruro de vinilideno, 3,0 partes de una solución acuosa al 60 % en peso de N-metilol-acrilamida y 5,5 partes de una solución acuosa al 78 % en peso de metilen-N-acrilamida-N'-beta-dimetilfosfono-propionamida. Se barre con nitrógeno el matraz agitador y se calienta la mezcla, agitando, a 60° C de temperatura interna.

10. B) Se introduce en el depósito de alimentación una mezcla preparada como sigue: Se disuelven en 84 partes de agua desionizada 0,72 partes de sulfato sódico de laurilo y se añaden 6,4 partes de una solución acuosa al 25,3 % en peso de acrilato cálcico, 0,72 partes de tetracloruro de carbono, 8,1 partes de acrilato de n-butilo, 16,2 partes de cloruro de vinilideno, 27,0 partes de una solución acuosa al 60% en peso de N-metilol-acrilamida y asimismo 50,0 partes de una solución acuosa al 78 % en peso de metilen-



304136

- N-acrilamida-N-beta- γ -dimetilfosfono-propionamida. A esta mezcla se agregan todavía una solución de 0,18 partes de persulfato potásico en 3,5 partes de agua. A la solución A se agrega igualmente una solución de 0,18 partes de persulfato potásico en 3,6 partes de agua, así como una solución de 0,09 partes de bisulfito sódico en 1 parte de agua, y se empieza con la afluencia de la mezcla B en cuanto la polimerización se anuncia por un ligero aumento de temperatura. Terminada la aportación, se agrega otra vez una
10. solución de 0,09 partes de persulfato potásico en 1,8 partes de agua y se prosigue la polimerización a unos 70° C, durante 2 horas más, hasta terminarla.

- Se obtienen 296 partes de una emulsión flúida, que presenta un contenido seco de 28,1 % y un pH de 4,7.
15. El rendimiento de polímero asciende alrededor del 91% del teórico.

- Se añaden 5 g de cloruro de amonio por litro de la emulsión antes expuesta y se fulardea con ella un tejido de algodón nº 90. El efecto de expresión es del 90
20. %. Se seca el tejido en el bastidor a 80° C y se lo endurece durante 4 1/2 minutos a temperatura de 150 a 160° C. El tejido tiene buen efecto incombustibilizante, por cuanto la llama se extingue por sí sola al cabo de breve tiempo.

304136

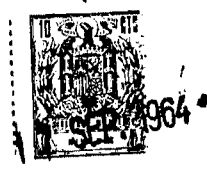
EJEMPLO 11.

Se polimerizan los compuestos siguientes:

- | | | | |
|-----|----|--|-----|
| 5. | a) | $ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \end{array} $ | 40% |
| | b) | N-metilolacrilamida | 30% |
| | c) | cloruro de vinilideno | 18% |
| | d) | acrilato de n-butilo | 10% |
| 10. | e) | acrilato cálcico | 2%. |

15. Se disuelven 0,9 partes de sulfato sódico de laurilo en 153,6 partes de agua desionizada y se añaden consecutivamente 0,9 partes de tetracloruro de carbono, 7,1 partes de una solución acuosa al 25,3 % en peso de acrilato cálcico, 9,0 partes de acrilato de n-butilo, 16,2 partes de cloruro de vinilideno, 45,0 partes de una solución acuosa al 60 % en peso de N-metilolacrilamida y 46 partes de una solución acuosa al 78 % en peso de metilen-N-acetilmida-N'-beta- $\overline{\text{dimetilfosfono}}$ -propionamida. A esta mezcla se agrega todavía una solución de 3,0 partes de bisulfito sódico en 12 partes de agua.

25. La mitad de esta mezcla se deposita en un matraz agitador de 500 volúmenes, provisto de refrigerador de ro flujo, termómetro y depósito de afluencia. Después de ca-
lentar a 50° C de temperatura interna, se añade una solu-



304136

ción de 0,075 partes de persulfato potásico en 1,5 partes de agua y se repite esta adición una vez más después de terminada la afluencia, así como al cabo de otros 30 minutos. Luego se polimeriza durante 1 hora todavía a 60° C

- 5. aproximadamente de temperatura interna y se refrigera hasta la temperatura ambiente.

Se obtienen 295 partes de una emulsión siruposa flúida, que tiene un contenido seco del 33 % y un pH de 4,9. El rendimiento de polímero asciende alrededor del

- 10. 100% del teórico.

E J E M P L O 12.

- a) 2 partes de un poliéster a base de anhídrido maléico y etilenglicol (1:1) se homogenizan con 1 parte de metilen-N-acrilamida-N'-beta-(dimetil-fosfono)-propionamida en 2 partes de agua y se polimerizan mediante adición de 1 % de peróxido de benzoílo.
- 15.

- Con esta emulsión de polímero se empapa una
- 20. varilla de madera (de 3 x 28 mm de sección transversal) durante 5 minutos, que luego se seca durante 1/2 hora a 120° C.

- b) 2 partes de un poliéster a base de anhídrido maléico y etilenglicol (1:1) se disuelven con 1 parte de
- 25. metilen-N-acrilamida-N'-beta-(dimetilfosfono)-propionamida



17 SEP 1954

- 22 -

3-4138

- en 1 parte de etilonglicol y se polimerizan con 1 % de peróxido de benzoílo. Con esta emulsión de polímero se empapa durante 5 minutos una varilla de madera, que luego se seca a 120° C durante 1/2 hora.
5. c) El polímero del ensayo 2 se mezcla con laca zapón en la proporción 1:1 y con esta mezcla se empapa durante 5 minutos una varilla de madera, que luego se seca a 120° C durante 1/2 hora.
10. d) Se polimerizan en bloque, con peróxido de benzoílo, 3 partes de estireno, 5 partes de éster etílico de ácido acrílico, 2 partes de poliéster de ácido maléico según a) y 1,5 partes de metilen-N-acrilamida-N'-beta-(dimetilfosfono)-propionamida. Una parte del polímero en bloque
15. se homogeneiza con agua, en la proporción 1:1, y con esa mezcla se imbibc durante 5 minutos una varilla de madera, que luego se seca a 120° C durante 1/2. hora.
- e) Se polimerizan en bloque, con 1% de peróxido de benzoílo, 2 partes de estireno, 7 partes de acrilato de etilo y 1 parte de metilen-N-acrilamida-N'-beta-(dietilfosfono)-propionamida. Una parte del polímero en bloque
20. se homogeneiza con agua, en la proporción 1:1 y con esa mezcla se imbibc durante 5 minutos una varilla de madera,
25. que luego se seca a 120° C durante 1/2 hora.



- 23 - 304136

- f) Se polimerizan en bloque, con 1 % de peróxido de benzoilo, 3 partes de estireno, 5 partes de acrilato de etilo y 2 partes de poliéster de ácido maléico según a); se homogeneiza con agua una parte de esta mezcla, en la proporción 1:1, y se imbebe con ella durante cinco minutos una varilla de madera, que luego se seca a 120° C durante 1/2 hora.
- 5.
- g) Se polimerizan en bloque, con 1 % de persulfato potásico, 3 partes de metilen-N-acrilamida-N'-bota-(dimetilfosfono)-propionamida y 7 partes de metilolacrilamida en 2 partes de agua. Una parte de esta mezcla se homogeneiza con agua, en la proporción 1:1, y con ella se imbebe durante 5 minutos una varilla de madera, que luego se seca a 120° C durante 1/2 hora.
- 10.
- 15.

Examen de la incombustibilidad

- La prueba se define como sigue: Se utiliza una llama Bunsen brillante, de 4 cm de altura. La varilla de madera se introduce en una profundidad de 2 cm. La perla de polímero en bloque (de unos 5 mm de diámetro) se introduce sobre la espátula en una profundidad de 2 cm. El tiempo de actuación de la llama es de 5, 10, 30 y 60 segundos. En la tabla I que sigue se resumen los resultados obtenidos.
- 20.



304.36

T A B L A I

Ensa- yo nº	Repeti- ción	Llama 5 seg.	10 seg.	30 seg.	60 seg.
a) Vari- lla de madera	1	no arde	no arde	arde y se apaga	ya no hay res- coldo
	2	no arde	no arde	arde y se apaga	ya no hay res- coldo
	3	no arde	no arde	arde y se apaga	ya no hay res- coldo
	4	no arde	no arde	arde y se apaga	ya no hay res- coldo
	5	no arde	no arde	arde y se apaga	ya no hay res- coldo
b) Vari- lla de madera	1		como en		
	2		como en el Ensayo 1		
	3				
	4				
	5				
c) vari- lla de madera	1	no arde	arde y se apaga	arde y se apaga al cabo de bre- ve tiempo	no hay res- coldo
	2	no arde	arde y se apaga al		
	3	arde y se apaga	cabo de breve tiempo		
d) vari- lla de madera	1	no arde	no arde	arde y se apaga	no hay res- coldo
	2	no arde	no arde	arde y se apaga	no hay res- coldo
	3	no arde	no arde	arde y se apaga	no hay res- coldo
	4	no arde	no arde	arde y se apaga	no hay res- coldo
	5	no arde	no arde	arde y se apaga	no hay res- coldo



1964

304136

T A B L A I

Ensa- yo nº	Repetic- ción	llama 5 seg.	10 seg.	30 seg.	60 seg.
d) Perla	1 2 3 4 5	la perla se carboniza por completo, pero no arde			
e) Vari- lla de madera	1 2 3 4 5	no arde	no arde	arde y se apaga	no hay rescoldo
		no arde	no arde	arde y se apaga	no hay rescoldo
		no arde	no arde	arde y se apaga	no hay rescoldo
		no arde	no arde	arde y se apaga	no hay rescoldo
		no arde	no arde	arde y se apaga	no hay rescoldo
c) Perla	1 2 3 4 5	La perla se carboniza por completo, pero no arde			
f) vari- lla de madera		arde y sigue rescoldo			
g) vari- lla de madera	1 2 3 4 5	no arde	no arde	no arde	no arde
		no arde	no arde	no arde	no arde
		no arde	no arde	no arde	no arde
		no arde	no arde	no arde	no arde
		no arde	no arde	no arde	no arde
g) Perla	1 2 3 4 5	no arde, se carboniza al prolongarse la actuación.			



EJEMPLO 13.

- a) Poliéster según el Ejemplo 1 de la patente alemana 1.133.123:
5. 62 partes de poliéster a base de 1 parte de anhídrido maleico y 1 parte de anhídrido de ácido tetracloroftálico y 2,18 partes de glicol,
33 partes de estireno y
5 partes de éster metacrílico de éster dimetílico de
10. ácido 1-hidroxietilfosfónico
se polimerizan a 100° C, durante 1 hora, con
1,5 partes de nitrilo de ácido azoisobutírico.
- b)
- 62 partes de poliéster como el del Ensayo a),
15. 33 partes de estireno y
5 partes de metilen-N-acrilamida-N'-beta-(dimetilfosfono)-propionamida según el Ejemplo 1,
se polimerizan a 100° C, durante 1 hora, con
1,5 partes de nitrilo de ácido azoisobutírico.
20. c) Poliéster según el Ejemplo 8 de la patente norteamericana 2.993.033:
- 12 partes de metacrilato de metilo,
6 partes de fosfato de dietilo / acrilato de etilo y
2 partes de ácido metacrílico
25. se polimerizan a 60° C, durante 4 horas, con



0,2 partes de nitrilo de ácido azoisobutírico.

d)

12 partes de metacrilato de metilo y

6 partes de metilen-N-acrilanida-N'-beta-(dimetilfosfono)-

5. propionamida según el Ejemplo 1

se polimerizan a 60° C, durante 4 horas, con

2 partes de nitrilo de ácido azoisobutírico.

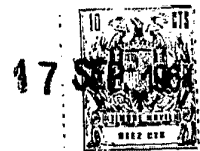
El examen de los polimerizados a), b), c) y d)

mediante la prueba de la llama que se ha expuesto en el

10. Ejemplo 13 de los resultados que se resumen en la Tabla II.

Las muestras se mantienen durante 5 x 10 seg. y 1 x 30 seg.

en una llama Bunsen brillante de 4 cm de altura.



T A B L A II.

Ensayo a)	Perla de polímero	Madera impregnada con polímero	Algodón impregnado con polímero	Papel de filtro impregnado con polímero
Ensayo a) 1. 10 seg. 2. 10 seg. 3. 10 seg. 4. 10 seg. 5. 10 seg. 30 seg.	ardec	ardec	ardec	
Ensayo b) 1. 10 seg. 2. 10 seg. 3. 10 seg. 4. 10 seg. 5. 10 seg. 30 seg.	no ardec no ardec se consume 1 seg se consume 1 seg se consume 2 seg se consume 5 seg	se consume 5 seg se consume 6 seg ardec	ardec	
Ensayo c) 1. 10 seg. 2. 10 seg. 3. 10 seg. 4. 10 seg. 5. 10 seg. 30 seg.	no ardec no ardec se consume 1 seg se consume 1 seg se consume 2 seg se consume 5 seg	se consume 1 seg se carboniza; se consume 5 seg.	se consume 2 seg se consume 5 seg ardec	se consume 4 seg ardec



SEP. 1964

	Perla de polímero	Madera impregnada con polímero	Algodón impregnado con polímero	Papel de filtro impregnado con polímero
Ensayo d) 1.10 seg. 2.10 seg. 3.10 seg. 4.10 seg. 5.10 seg. 30 seg.	no arde se consume 3 seg	no arde se carboniza se consume 2 seg.	no arde completamente carbonizado al cabo de 3 x 10 seg.	no arde completamente carbonizado al cabo de 2 x 10 seg



3 AF

Los ensayos b) y d), efectuados con empleo de polimerizados mixtos de este invento, demuestran mejor acción incombustibilizante que con empleo de polimerizados mixtos provistos de fósforo de los que se conocían hasta
5. ahora.

= . =



37 36

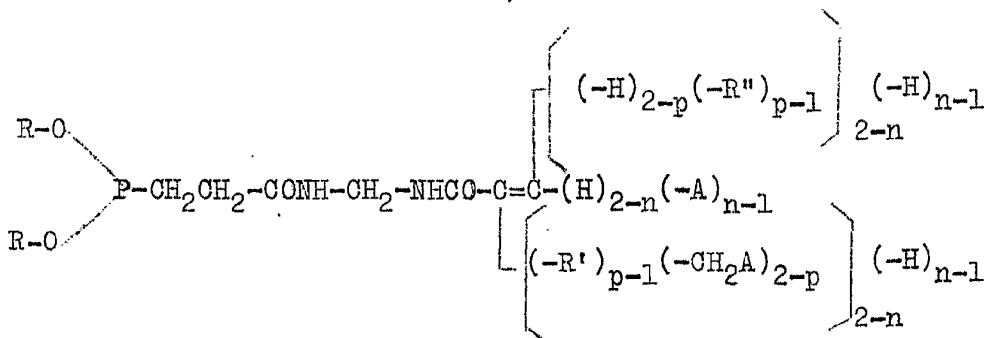
N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas núm. 11513/63 depositada el 18 de Septiembre de 1.963, y núm. del 5. 14 de Agosto de 1.964, existiendo en ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de nuevas amidas N-substituídas y que contienen ~~Asforo~~ de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos alfa;beta-insaturados, las cuales amidas corresponden a la fórmula general

10.

15.



donde

a representa



17 SEP. 1964

304136

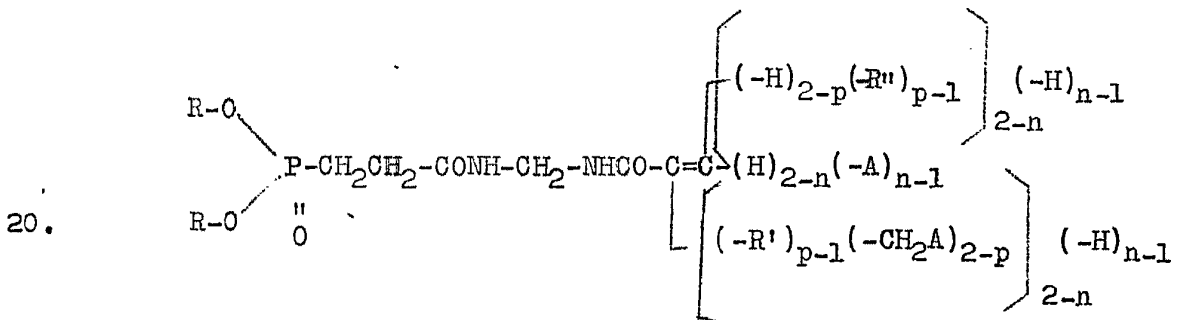
lico o dicarboxílico alfa:beta-insaturado, sustituida en el átomo de amidonitrógeno por N-metilen-beta-cloropropionamida, con un fosfito de dialquilo, cicloalquilo o arilo.

5.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza por efectuarse la reacción según a).

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, que se caracteriza por hacerse reaccionar N-metilol-(met)acrilamida con beta-dimetil- o beta- $\overline{\text{di}}\text{etilfosfono}$ -propionamida.

4. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, en el que la preparación de polímeros altos lineales, se caracteriza por polimerizarse por lo menos un compuesto monómero de la fórmula general

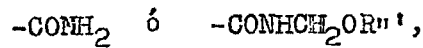
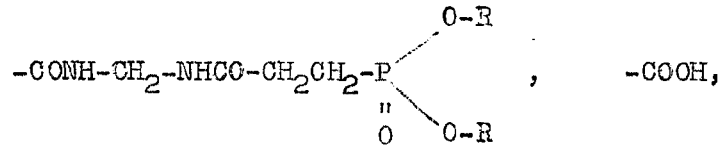


donde

A representa



304136



5. R representa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, cicloalquilo o arilo,
 R' y R'' representan cada una hidrógeno o metilo,
 R''' representa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y
10. n y p representan cada una el número 1 ó 2,
 por sí solo, con otro compuesto monómero que corresponda a esta fórmula o con otro, por lo menos, compuesto polimerizable, en solución o emulsión y en presencia de catalizadores que cedan radicales libres o tengan acción iónica.
15. 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, que se caracteriza por el hecho de que el otro compuesto polimerizable es cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ácido acrílico, acrilato cálcico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico o un éster o una amida, eventualmente N-substituída, de estos ácidos principalmente el éster etílico de ácido acrílico, el éster butílico de ácido acrílico, el éster glicidílico de ácido acrílico, el éster
- 20.



304136

5. monoglicólico de ácido acrílico, la acrilamida, la metacrilamida, la N-metilolacrilamida, el éter metílico de N-metilolacrilamida, la N-tercibutil-acrilamida y asimismo el acetato de vinilo, el acrilonitrilo, el estireno o el butadieno.

6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 5 y 4, que se caracteriza por polimerizarse metileno-N-acrilamida-N'-beta-[dimetilfosfono]-propionamida.

10. 7. Procedimiento para la preparación de nuevas amidas N-substituídas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 35 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 de Septiembre de 1.964

15. CIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

JAIME ISERN

p. p.