

314016



PATENTE DE INVENCION

Case B.

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento de fabricación de compuestos N,N-diacrilamido-acéticos."

Solicitante: NOBEL-BOZEL, entidad francesa, residente en 67, Boulevard Haussmann, Paris 8^a, Francia.

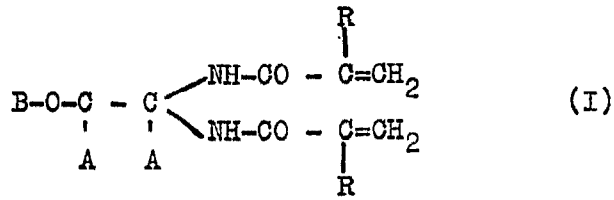
Este invento se refiere a nuevos compuestos N,N-di-acrilamido-acéticos que ofrecen propiedades interesantísimas para muchos campos industriales.

5. Los compuestos de este invento -

314016



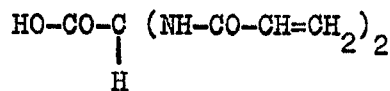
responden a la fórmula general



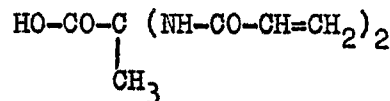
En esta fórmula, el término A representa un átomo de hidrógeno o un grupo alcohilo (tal como un residuo metílico, etílico, isopropílico); el término R representa un átomo de hidrógeno o un residuo metílico; el término B representa un átomo de hidrógeno o un átomo de metal o un residuo hidrocarburado tal como un hidrocarburo alifático; el átomo de metal puede ser monovalente (potasio, sodio) o polivalente (cobalto, plomo); el resto de hidrocarburo alifático, puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado y eventualmente substituído por un grupo inorgánico tal como -SO₃H, -SO₃Na, -SO₄Na, -OH.

Entre los productos nuevos objeto de este invento, se citarán más especialmente:

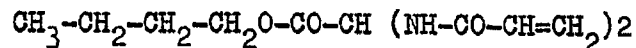
- El ácido di-acrilamido-acético (=ABAA) :



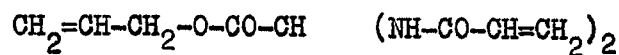
- El ácido di-acrilamido-acético α-metilado (=ABAM):



- El di-acrilamido-acetato de n-butilo (=BAAB) :



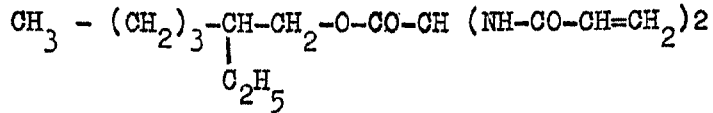
- El di-acrilamido-acetato de alilo (=BAAA) :



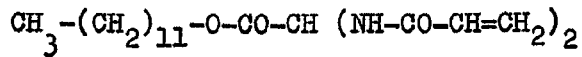
314016



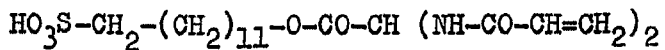
- El di-acrilamido-acetato de 2 etil-hexilo (=BAAE) :



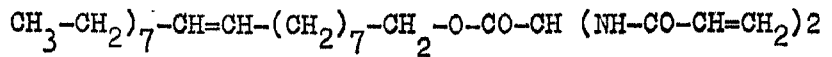
- El di-acrilamido-acetato de laurilo (=BAAL) :



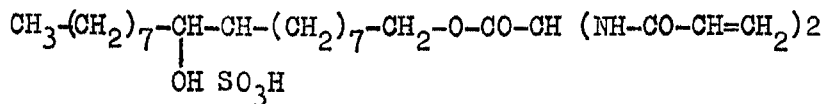
- El diacrilamido-acetato de sulfo-12 laurilo :



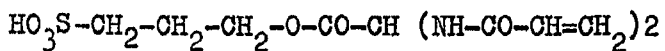
- El di-acrilamido-acetato de oleilo (=BAAO) :



5. - El di-acrilamido-acetato de sulfo-9 hidroxi-10 - oleilo :



- El di-acrilamido-acetato de sulfo-3 propilo



- Las sales metálicas del ácido di-acrilamido-acético: Sales de sodio, de potasio, de cobalto, de plomo.

10. En la continuación de esta Memoria - se designarán por ácidos di-acrilamido-acéticos libres de este invento, el verdadero ácido di-acrilonitrilo-acéticos (ABAA) y sus derivados de sustitución en el átomo de carbono en α con respecto al grupo carboxilo (o sea los productos tales como el ABAM).

15. Los nuevos compuestos de este invento, de los cuales figura una lista no limitativa en los párrafos anteriores, constituyen productos industriales de gran valor; merced a sus propiedades tenso-activas, pueden utilizarse bien directamente como detergentes - nuevos o bien como productos de adición para mejorar - las propiedades de las composiciones detergentes del co

314016



mercio. Asi, al estado de sulfonatos alcalinos, el producto 12-sulfonado del "BAAL", el producto 9-sulfonado 10-hidroxilado del "BAAO" y el producto 3-sulfonado del di-acrilamido-acetato de propilo, constituyen detergentes notables; los productos no-iónicos "BAAB", "BAAA", "BAAE", "BAAL" y "BAAO" son interesantísimos como aditivos para las composiciones detergentes, ya que permiten obtener una espuma más estable; finalmente, los productos "ABAA", y "ABAM", en estado de sales de sodio, por ejemplo, añadidas a las composiciones detergentes, aumentan su poder espumante y, de modo general, su eficacia.

Por otra parte, los productos de este invento pueden polimerizarse o copolimerizarse dando origen a resinas nuevas; el ácido di-acrilamido-acético, por ejemplo, proporciona un homopolímero insoluble e infusible. La copolimerización del acrilato de etilo con el di-acrilamido-acetato de oleilo da lugar a una resina muy flexible, de propiedades secantes; por copolimerización de la acrilamida con el ácido di-acrilamido-acético, se obtienen productos utilizables como flocculantes de suspensiones o dispersiones de todas clases, como agentes de espesado, colas, coloides protectores en la preparación de las emulsiones, especialmente para la industria del papel, para los aprestos textiles, etc.

Para la preparación de los ácidos di-acrilamido-acético libres de este invento, se hace reaccionar acrilamida, en medio enérgicamente ácido, con un ácido α -carbonilado, tal como el ácido glioxílico, el ácido pirúvico, el ácido metilpirúvico, el ácido dime-

314016



tilpirúvico, con objeto de obtener la condensación de una molécula de ácido α -carbonilado con dos moléculas de acrilamida y la eliminación de una molécula de agua, de acuerdo con la reacción:



5. La dificultad de realización de esta condensación es la evitación de la polimerización de la acrilamida durante la operación.

10. Se ha observado que, puede realizarse fácilmente dicha condensación si se trabaja en presencia de un disolvente orgánico que permita eliminar el agua de reacción (y si existe, el agua de cristalización) por arrastre azeotrópico; dicho disolvente ha de cumplir, además, las condiciones siguientes: ha de formar un azeotropo suficientemente rico en agua; ha de constituir un buen disolvente en caliente para la mezcla -

15. acrilamida/ácido- α -carbonilado; no ha de disolver el producto de la condensación; ha de ser inerte con respecto al ácido sulfúrico y no ha de dar reacciones secundarias.

20. Entre los disolventes que convienen para ejecutar dicha condensación, ha de citarse el benceno.

25. Los ácidos di-acrilamido-acéticos libres obtenidos, pueden esterificarse, salificarse, etc. con facilidad, lo cual permite conseguir los demás productos de este invento.

Además, los productos de este invento son agentes preciosos de síntesis química, ya que -

314016



permiten reacciones distintas, tales como metilolaciones, adición de compuestos al hidrógeno móvil (alcoholes, fenoles, aminas, etileno-iminas, mercaptanes, bisulfito de sodio...), reacciones de Diels-Alder, etc.

- 5. Los ejemplos siguientes, se facilitan con objeto de aclarar este invento, por una parte por lo que se refiere a la preparación de un cierto número de compuestos nuevos de aquél, y por otra parte, por lo que se relaciona con algunas de sus aplicaciones.
- 10.

EJEMPLO 1 - Preparación del ABAA:

- 15. En un aparato provisto de un dispositivo de calefacción, de un refrigerante y de un dispositivo de decantación, que permita el retorno de un disolvente no miscible con el agua que sirve de arrastre para ella, se cargan :

- Acrilamida al 98 % 288 g (4 moles)
- Acido glioxílico a 80% : 184 g (2 moles)
- Benceno técnico : 1.700 g

Se añade, como estabilizante:

- Acetato de cobre cristalizado pulverizado: 5,2 g
- (1,8%) y se acidifica con
- Acido sulfúrico al 96% 10,2 g

La temperatura de reacción es de 73°C al principio, y de 79°C al terminar la operación.

- 20. En 4 horas, se recogen 68 cc de agua con 250 cc de benceno.

El producto empieza a precipitar en cuanto en el decantador aparece agua de reacción.

- 7 -
314016



Después de un reposo a -2°C , el precipitado se filtra y seca durante 8 horas a 60°C .

Rendimiento 95%.

5. El producto bruto contiene, como impurezas: cobre, acrilamida y ácido glioxílico no transformados.

Se lava dos veces con agua fría, con agitación, y luego después de la filtración, se trata de nuevo en caliente con 1.350 g de metanol.

10. Por enfriamiento, se depositan 216 g de producto puro, exento de cobre.

15. La dosificación de la acidez acusa el 99% de producto puro. La dosificación de los enlaces dobles, corresponde perfectamente a 2 enlaces dobles por molécula.

Para determinadas aplicaciones en las que puede conservarse el cobre, esta purificación no es necesaria, lo cual permite evitar las pérdidas importantes debidas a la misma.

20. En esta preparación, el benceno puede substituirse por otro disolvente orgánico, a condición de que éste:

25. 1 - forme un azeotropo bastante rico en agua,
2 - constituya un buen disolvente en caliente para la mezcla acrilamida-ácido glioxílico,
3 - no disuelva el ABAA,
4 - sea inerte con respecto al ácido sulfúrico, y no de origen a reacciones secundarias.

30. Por otra parte, si se aumenta la duración de la reacción, puede evitarse la presencia -



314016

de ácido sulfúrico.

Los cristales incoloros obtenidos funden a 215° sin descomposición.

5. El ácido di-acrilamido-acético, - poco soluble en el agua, es un producto auxiliar notable para composiciones detergentes.

Puede utilizarse también en estado de sal metálica, tal como la sal de sodio.

10. Por otra parte, por una técnica clásica de metilolación por medio de formaldehído, - se le transforma en derivado N-monometilolado, muy soluble en el agua. El producto obtenido tiene las características siguientes

- contenido de nitrógeno	11,8 %	12,2%
- No. de enlaces dobles por 100 g de producto	0,84	0,88
- No. de moléculas de formaldehído reaccionadas, por molécula de ABAA	0,99	1

15. EJEMPLO 2 - Acido di-acrilamido-acético α -metilado - (=ABAM)

En un recipiente provisto de agitador y de refrigerante de decantación azaotrópica, se cargan

- Acido pirúvico	88 g (1 mol)
- Acrilamida al 98%	145 g (2 moles)
- Benceno	500 cc

314016



- Acido sulfúrico 66° Bé 5 g
- Acetato de cobre 2 g

Se eleva la mezcla a ebullición y después de 3 horas de reacción se recuperan 18 cc de agua.

5. Después de enfriamiento a 5°C, el producto cristalizado obtenido, se separa por filtración y luego se recristaliza en una mezcla de metanol/agua: 50/50

Rendimiento, 51,4 %

10. El producto se presenta en forma de cristales incoloros que funden, con descomposición, a 217°C; el análisis químico indica la fórmula $C_9H_{12}O_4N_2$, o sea la del ácido di-acrilamido-acético -metilado; se tiene, especialmente:

- Contenido de nitrógeno	13,6 %	13,2 %
- No. de enlaces dobles por 100 g	0,92	0,94
- No. de grupos COOH por 100 g	0,45	0,47

15. EJEMPLO 3 - En un recipiente provisto de agitador y de refrigerante de decantación azeotrópica, se cargan:

- Acido di-acrilamido-acético 200 partes
- Butanol 250 "
- Benceno 1.200 "
- Acido sulfúrico 66° Bé 22 "

Se eleva la mezcla a ebullición durante 6 horas, y se recogen 30 cc de agua.



314016

Después de enfriamiento a 5°C, se filtra el precipitado y se le recristaliza el butanol.

Se obtienen así 160 partes de producto puro, que ofrece las características siguientes:

- Punto de fusión 210°C
- Rendimiento en producto puro 63 %

5. EJEMPLO 4 - Di-acrilamido-acetato de alilo (=BAAA).

En un recipiente provisto de agitador y de un refrigerante de decantación azeotrópica se cargan:

- Acido di-acrilamido-acético 200 partes(1 mol)
- Alcohol alílico 87 " (1,5 ")
- Benceno 1.700 "
- Acetato de cobre 2,5 "
- Acido sulfúrico, 66° Bé 22

10. Se eleva la mezcla a ebullición y después de 6 horas de reacción se recogen 24 cc de agua.

Después de enfriamiento a 5°C, filtración y recristalización del precipitado en el alcohol, se obtienen 166 partes de producto puro de las características siguientes:

- Punto de fusión 198°C
- Rendimiento de producto recristalizado 70 %

15. EJEMPLO 5 - Di-acrilamido-acetato de 2-etil-hexilo (=BAAE).

En un recipiente provisto de agitador y de un refrigerante de decantación azeotrópica, se cargan:

314016



- Acido di-acrilamido-acético 200 partes
- Alcohol etil-2-hexílico 195 "
- Benceno 1.200 "
- Acido sulfúrico, 66^a Bé 22 "

Se eleva la mezcla a ebullición y después de 5 horas de reacción se recuperan 23 cc de agua.

5. Después de enfriamiento a 5^oC, se filtrá el depósito y se lava con benceno y alcohol. - Por recristalización de alcohol, se obtienen 232 partes de un producto que tiene las características siguientes:

- Punto de fusión 150-151^oC
- Enlaces dobles 2,06/moles (teórico²)
- Rendimiento del producto recristalizable 75 %

EJEMPLO 6 - Di-acrilamido-acetato de laurilo (=BAAL).

10. En un matraz provisto de agitador y de un refrigerante no decantador azeotrópica, se cargan:

- Acido di-acrilamido-acético 200 partes
- Alcohol láurico destilado 280 "
- Benceno 1.600 "
- Acido sulfúrico 66 Bé 22 "

Se calienta a ebullición y después de 5 horas de reacción, se recogen 24 cc de agua.

15. Después de enfriamiento a 10^oC y de filtración del precipitado, se le lava con benceno y -

314016



con alcohol. Por recristalización en alcohol, se obtienen 256 partes de un producto de las características siguientes:

- Punto de fusión 154°C
- Enlaces dobles 2,14/mol (teórico,2)
- Rendimiento del producto recristalizado 70 %

EJEMPLO 7 - Di-acrilamido-acetato de oleilo (=BAAO).

5. En un matraz provisto de un agitador y de un refrigerante de decantación azeotrópica, se cargan:

- Acido di-acrilamido-acético 200 partes (1 mol)
- Alcohol oleico destilado 400 " (1,5 ")
- Benceno 2.640 "
- Acido sulfúrico 66° Bé 22 "

Se eleva la mezcla a ebullición y después de 6 horas de reacción se recogen 22 cc de agua.

10.

Después de interrumpir el caldeo, se deja enfriar y se filtra. Este producto bruto se lava con benceno e inmediatamente con alcohol.

15.

Después de secado a 40°C en vacío, se obtienen 370 partes de un producto que contiene 2 % de ABAA en impureza. Por recristalización en alcohol, se obtienen 310 partes de ester de las características siguientes:

- Punto de fusión 155°C
- Enlaces dobles 2,96/mol (teórico,3)
- Rendimiento 69 %

314016



o carbonato de sodio, una sal sódica más soluble en el agua.

Las sales de potasio, son también fáciles de preparar.

5. Mezclando en cantidad estequiométrica soluciones acuosas de CoCl_2 y de ABAA, y luego evaporando el agua en vacío a 60°C , se obtiene la sal de cobalto, fácilmente soluble en el agua.

10. A una solución metanólica de ABAA se le añade acetato de plomo en proporción estequiométrica. Después de destilar en vacío el metanol, se obtiene la sal de plomo. Es mucho menos soluble en agua que la sal de cobalto.

EJEMPLO 10 - Polimerización del ABAA.

15. En un matraz de 1 litro se cargan:

- ABAA 50 g
- Metanol 450 g
- Azo-di-iso-butironitrilo 0,25 g

Se eleva a reflujo ($66-68^\circ\text{C}$) y se deja 90 minutos, se obtiene un precipitado polimérico de ABAA, que se filtra y seca a la temperatura ordinaria.

20. El polímero es insoluble en el agua, y en la mayor parte de los disolventes.

Es infusible y se descompone bajo la acción del calor, a partir de $100-120^\circ\text{C}$.

EJEMPLO 11 - Copolímeros acrilato de etilo/éster oleico de ABAA (=BAAO).

25. En un matraz de 1 litro, provisto de refrigerante de reflujo, se cargan:

314016



I	{	- Acrilato de etilo	267 g
		- BAAO	2,70 g
		- Laural EC (lauril sulfato de amonio)	8
		- Emulfor O ^x	8
		- Agua	250
II	{	- Persulfato amónico	0,81
		- Agua	140 g
		- Metabisulfito	0,27
		- Acido acético	0,5 cc

X - Producto de condensación del alcohol oleico con 20 moles de óxido de etileno.

5. Al principio se cargan II + 10% de I que se mantienen en emulsión por agitación. El BAAO insoluble permanece en suspensión. Se eleva a reflujo (90°C) y el resto de I se agrega en 70 minutos. Se obtiene una dispersión de copolímero.

10. La larga cadena oleica comunica al poliacrilato de etilo propiedades nuevas: suavidad, - polimerización al aire en presencia de sales de cobalto o de otros metales corrientemente empleados en los secantes, posibilidad de formar productos de adición con el anhídrido maleico etc.

15. EJEMPLO 12 - Copolímeros acetato de vinilo/di-acrilamido-acetato de sulfo-3-propilo.

Se ha polimerizado del modo siguiente, en matraz de 2 litros.

I	{	- Acetato de vinilo	530
		- Di-acrilamido-acetato de sulfo-3-propilo	10,8 g
		- Emulfor O (a 23%)	12
		- Laural EC (a 25%)	12
		- Persulfato (0,3%)	1,62
		- Agua	340

314016



II	{	- Agua	180 g
		- Acido acético	0,5
		- Metabisulfito sódico	0,54

Se introduce II y 10% de I. Se eleva a reflujo (78-80°C) y se añade el resto en 1 a 2 horas. Se realiza un tratamiento térmico de 30 minutos.

5. La emulsión obtenida es estable y proporciona películas ligeramente plastificadas por el reticulante y cuya resistencia al metanol, al acetato de butilo y a la metilacetona, se encuentra mejorada.

EJEMPLO 13 - Copolímeros acrilamida/ABAA.

10. Se prepara la mezcla.

- Metanol	480 g
- Acrilamida	100 g
- ABAA (1,8 %)	1,8 g
- Azo-di-isobutironitrilo	0,4 g

15. Se introduce al principio el 20 % de la carga en un matraz de 1 litro provisto de un agitador y de un refrigerante de reflujo. Se eleva al reflujo (temperatura 60°C). Se deja en reposo durante 15 minutos y se agrega el 80% restante en una hora aproximadamente. Al terminar la adición, se deja en reposo otros 15 minutos.

El polímero, formado en suspensión, se filtra, se lava, se seca y se machaca.

20. Se emplean las proporciones siguientes de ABAA: 0 - 1,25 - 1,8 - 2,8 - 3,1 - 3,3 - 3,75 y 5% con respecto a la acrilamida.



314016

La cinética de polimerización, no ha sido aceptada por el ABAA.

5. Al 5 % de ABAA inicial, se obtiene un polímero insoluble, por tanto, demasiado reticulado. La solubilización a 3,75 % inicial, es ya muy difícil.

Las viscosidades de las soluciones acuosas al 4 % de concentración, se han medido y se indican en la Tabla siguiente:

		% de A B A A					
		0,0	1,25	1,80	2,80	3,10	3,75
Viscosidad en poises de las soluciones - acuosas a 4 % y a 20°C							Solu- ción
		0,075	0,13	0,75	3,00	27,00	tur- bia

10. Los copolímeros se separan fácilmente en estado de polvo fácil de conservar, mientras que los homopolímeros de acrilamida, en las mismas condiciones, se presentan en forma de precipitados que tienden a aglomerarse, lo cual hace difícil su aireación.

15. La viscosidad de las soluciones de poliacrilamida copolimerizada con el ABAA, aumenta pues tanto más cuanto que la proporción de reticulante es más elevada. Esta observación se verifica

20. hasta el punto en que el exceso de reticulación empieza a hacer el polímero parcialmente insoluble.

314016



Las proporciones de catalizador pueden modificarse, y estas modificaciones actúan en el sentido previsto por las teorías clásicas de la polimerización. Todo catalizador apto para poner en libertad radicales activos en las reacciones de polimerización, es posible de preverse.

5.

Estos productos pueden aplicarse a distintas operaciones industriales: fabricación de papel, floculación de suspensiones o dispersiones de cualesquiera clases, como espesadores, colas, coloides protectores en la preparación de emulsiones, aprestos textiles, etc.

10.

N O T A

15.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con fecha 9 de junio de 1.964, bajo el número PV.977.606, acogiéndose por 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 DE FABRICACION DE COMPUESTOS N,N-DIACRILAMIDO-ACETICOS", caracterizándose por lo siguiente:

20.

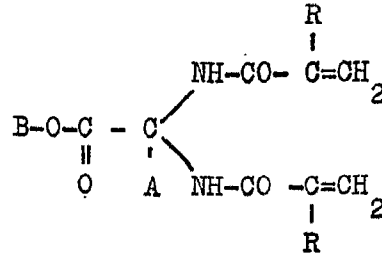
25.

1ª.- Procedimiento de fabricación de compuestos N,N-diacrilamido-acéticos de fórmula -

30.

general

3140169 JUN 2 1952



- en la que A representa un átomo de hidrógeno o un grupo alcohilo tal como un residuo metílico, etílico, isopropílico, R representa un átomo de hidrógeno o un residuo metílico; B representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal (que puede ser monovalente como el potasio, el sodio, o polivalente como el cobalto, el plomo) o un residuo de hidrocarburo tal como un hidrocarburo alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado y eventualmente substituído por un grupo inorgánico tal como: -SO₃H, -SO₃Na, -SO₄Na, -OH, procedimiento caracterizado por el hecho de hacerse reaccionar acrilamida en medio ácido, con un ácido alfa-carbonilado, tal como el ácido glioxílico, el ácido pirúvico, el ácido metilpirúvico, el ácido dimetilpirúvico, con objeto de obtener la condensación de una molécula de ácido α -carbonilado con 2 moléculas de acrilamida y la eliminación de una molécula de agua; los ácidos di-acrilamido-acéticos libres obtenidos, pueden modificarse a continuación por esterificación, salificación, polimerización o copolimerización con compuestos insaturados copolimerizables.

2ª.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque la condensación se reali-

314016



za en presencia de un disolvente orgánico apropiado, que permita, además, eliminar el agua de reacción y el agua de cristalización, si existe, por arrastre azeotrópico.

5. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el disolvente es el benceno.

10. 4ª.- Procedimiento de fabricación de compuestos N,N-diacrilamido-acéticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

9 JUN. 1935

NOBEL-BOZEL,

J. BOMEZ ACEBO Y MODESTO