

318376



PATENTE DE INVENCION

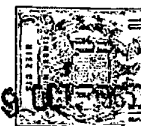
Le A 9037-Sp.

Memoria Descriptiva
sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS
RETICULADOS".

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk,
Alemania.

La invención se refiere a un procedimiento
para la producción de polímeros reticulados de compues-
tos insaturados como las mono-olefinas, con ésteres del
ácido cianico para formar homopolímeros, o con otros
5. compuestos insaturados como las olefinas, para formar



copolímeros, que se reticulan en una etapa ulterior, por elevación de la temperatura y/o medios alcalinos.

- Es conocida la producción de los más diversos polímeros, por polimerización en emulsión, en dispersión, en solución, o en la masa, y su uso, en forma de dispersiones, látex o soluciones, como medios cohesores para pigmentos y filamentos, o para la impregnación, o la producción de películas o cubiertas de cualquier clase. Mediante la inclusión de grupos reactivos, se tiene la
5. posibilidad de reticular un polímero, con lo cual se aumentan la resistencia a los disolventes, y las características de estabilidad y elasticidad. Grupos reactivos, en su más amplio sentido, pueden ser, p.ej., los enlaces dobles del carbono, como los que hay en los
10. polímeros diénicos, y que posibilitan, por un proceso de vulcanización, la reticulación. Grupos carboxílicos, amídicos, hidroxílicos o epoxílicos, incluidos en el polímero, permiten una reticulación por adición de óxidos metálicos o diaminas, o bien formaldehído, o bien ácidos
15. carboxílicos polibásicos.
- 20.

- De especial significación son los polímeros que tienen grupos carbonamida-metilol, o bien grupos metilol protegidos, tales como los grupos metilol-éter, metilol-éster y similares. Estos grupos autorreticuladores
25. posibilitan una reticulación de polímeros después de disponerlo sobre una base, o de darle cualquier otra forma, sin necesidad de añadir un segundo componente, formándose puentes de metilol-di-carbonamida. Ahora bien, los polímeros con grupos carbonamida-metilol libres o protegidos
30. tienen el inconveniente, de que sólo se consigue una re-



ticulación suficiente, aún a temperaturas elevadas, a unos pH inferiores a 5, lo que hace precisa una adición de ácidos, o de compuestos capaces de disociar ácidos.

- 5. Sin embargo, la acción de ácidos sobre el substrato es perniciosa en muchas de las finalidades de empleo, ya que puede resultar, p.ej., en daños a los filamentos, o en influenciación de colorantes.

Ahora bién, se observó que pueden producirse, a partir de compuestos polimerizables mono-olefínicamente insaturados, homopolímeros con ésteres del ácido ciánico, y copolímeros con otros compuestos polimerizables, que pueden reticularse después de darles forma, p. ej., como películas, coberturas, capas y similares, por acción de temperaturas elevadas y/o por acción de medios de reacción alcalina, preferentemente álcalis o sales de reacción alcalina.

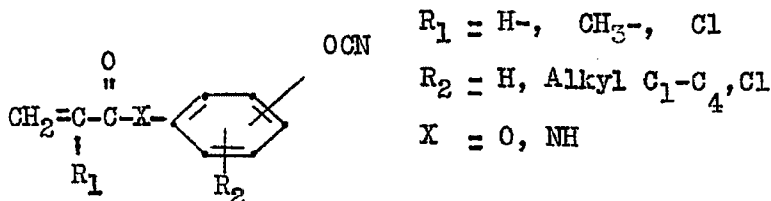
- 10. Los compuestos polimerizables, mono-olefínicamente insaturados, con ésteres del ácido ciánico, que deben usarse, de acuerdo a la invención, son ésteres arílicos del ácido ciánico, que llevan en el resto arílico un grupo polimerizable, olefínicamente insaturado. El resto arílico, preferentemente fenilo o naftilo, puede estar substituído por otros restos, tales como alquilo (C₁-C₄), restos arílicos tales como fenilo o naftilo,
- 15. halógenos como el cloro o bromo, por restos arílicos, como fenilo o naftilo, substituídos con alquilo (C₁-C₄), por restos aralquílicos como el bencilo, por grupos nitrados, restos de ácido sulfónico, o restos heterocíclicos como el pirazolino, piridilo o benzotiazolilo. El
- 20. grupo olefínicamente insaturado $CH_2=C-$, R=H, CH₃, Cl

R



puede estar unido al núcleo arílico directamente, o bien a través de un grupo de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, ácido tiolcarboxílico, ácido tiocaboxílico, ácido ditiocarbboxílico, ó ácido tio-amido-carboxílico.

5. Preferentemente se emplean compuestos de la fórmula



Los ésteres del ácido ciánico necesarios para los procedimientos de acuerdo a la invención se obtienen, de acuerdo a proposiciones anteriores (patente belga 643 627, patentes alemanas F 39 393 IVb/12 q, y F 39 422 IVb/12 q), de los correspondientes fenoles, por reacción con halogenocianuro, en medio líquido, a temperaturas preferentemente inferiores a 65°C, y en presencia de una cantidad equivalente, por lo menos, de una base.

15. Fué sorprendente el hecho de que se pueden usar los ésteres ciánicos polimerizables, cuyos grupos éster-ciánico tienen una gran capacidad de reacción, para producir polímeros reticulables, ya que era de esperar que los grupos éster ciánico reaccionasen entre sí, o con otros grupos reactivos, ya durante la polimerización, no estando así disponibles para una reticulación sobre el substrato, o con él. Fué especialmente sorprendente el que fuera posible producir tales polímeros, que aún poseen grupos éster ciánico libres, en emulsión acuosa.

20. La producción de homopolímeros de los compuestos mono-olefínicamente insaturados con grupos de éster ciánico tiene lugar, preferentemente, en solución diluída,

25.



- como polimerización de solución o de precipitación, para la cual son adecuados como disolventes todos aquellos que no reaccionan con los ésteres del ácido ciánico, como p. ej. benzol, toluol, cloroformo. La polimerización se lleva entonces a cabo del modo conocido, después de añadir
5. compuestos formadores de radicales, p. ej. compuestos orgánicos de peróxido, percarbonatos o compuestos azoicos, a temperaturas entre los 20°C y los 150°C, preferentemente entre 40 y 90°C.
10. Los ésteres ciánicos descritos -por supuesto, pueden emplearse también mezclas de distintos ésteres del ácido ciánico- pueden polimerizarse con otros compuestos monómeros polimerizables, por principio, en la masa, en solución, en suspensión, o en emulsión.
15. Según el presente procedimiento, los ésteres ciánicos a emplear de acuerdo a la invención deben polimerizarse en cantidades que representen 0,5 - 20 % de la cantidad total de monómeros empleada.
- Los monómeros olefínicos adecuados, que pueden
20. polimerizarse en mezcla con los compuestos de los tipos arriba mencionados, pertenecen preferentemente a las siguientes clases de compuestos:
- a) Esteres de ácidos monocarboxílicos α, β -insaturados, como el ácido acrílico y el metacrílico, con alcoholes saturados alifáticos o cicloalifáticos de 1 - 20 átomos
25. de carbono.
- b) Acidos carboxílicos α, β -insaturados, como el acrílico o el metacrílico mismos.
- c) Amidas de ácidos carboxílicos α, β -insaturados, como
30. la acrilamida o la metacrilamida.



- d) Nitrilos de ácidos carboxílicos α, β -insaturados, como el nitrilo acrílico o el nitrilo metacrílico.
- e) Compuestos vinílicos alifáticos, como éter vinílico, éster vinílico, cetona vinílica, halogenuro de vinilo, así, p.ej., éter vinil-etílico, acetato de vinilo, cloruro de vinilo.
5. f) Diolefinas conjugadas de 4 - 6 átomos de carbono, como el butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, cloropreno.
10. g) Compuestos aromáticos de vinilo, como p.ej. estirolo o α -metil-estirolo.
- Además de éstas, se puede polimerizar en mezcla, sin mayores problemas, aún una gran cantidad de compuestos olefínicamente insaturados. En el caso de que se desee una cierta prerreticulación en el latex, pueden emplearse también monómeros de acción reticuladora, con varios grupos olefínicamente insaturados, en cantidades de más o menos 0,01 - 10 % del total de monómeros empleados, p. ej. diacrilato de glicol, dimetacrilatos de glicol, ésteres del ácido acrílico o del metacrílico, di-vinilobenceno, cianurato de tri-alilo, ésteres del ácido di-(4-metacrilamino-fenil)-imino-carbónico, ésteres del ácido di-4-metacrilamino-fenil-4'-metacriloxifenil-imino-carbónico, o productos de sustitución de los compuestos citados.
15. 20. 25.

Se pueden producir polímeros de mezcla con dos, como también con un número elevado de monómeros, pertenecientes a diferentes clases de compuestos, teniendo lugar la elección de los monómeros, en cada caso, según las propiedades deseadas del polímero de mezcla.

30.



- Son de especial interés los polímeros que contienen uno o más monómeros de acción reforzadora (esto es, monómeros que, incluidos en el polímero, aumentan la dureza del polímero de mezcla), y, por lo menos, un monómero de acción elastificadora. Se pueden emplear, como monómeros de acción elastificadora, diolefinas conjugadas, ésteres del ácido acrílico con más de 2 átomos de carbono en el grupo éster, así como ésteres del ácido metacrílico con más de 4 átomos de carbono en el grupo éster. Monómeros de acción reforzadora adecuados son, p.ej., el nitrilo acrílico, nitrilo metacrílico, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estirolo, *N*-metil-estirolo, ésteres del ácido metacrílico con alcoholes de menos de 4 átomos de carbono en el grupo éster.

- La elección de las proporciones de cantidades de componentes de monómero ablandadores y componentes de monómero endurecedores se guía por las propiedades deseadas, o bien por el fin de empleo de los polímeros.
- Si se desean polímeros blandos, más o menos elásticos, que deben ser suaves al tacto, haciendo de medios cohesores para pigmentos, o en la cobertura o impregnación de materias textiles, se elegirán composiciones del copolímero que tengan, además de los componentes de éster del ácido cianico, principalmente monómeros ablandadores, como el butadieno, ésteres acrílicos de etilo o butilo. En tal caso, se emplearán los monómeros endurecedores, tales como estiroles, nitrilo acrílico, cloruro de vinilo, o ésteres metacrílicos con menos de unos 4 átomos de carbono en el al-

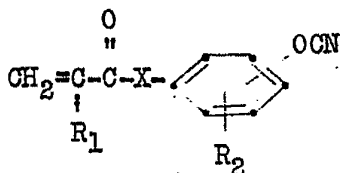


quilo esterificado, en cantidades pequeñas, de llegar a emplearse.

- En los copolímeros producidos por polimerización de emulsión, que se emplean, en la forma de dispersiones acuosas o de latex, como medios cohesores, para impregnación, o para protección de superficies, es la temperatura deseada de formación de película, esto es, la temperatura, a la que, al evaporarse el agua de un latex o dispersión acuosa, se forma una película coherente, la que decide la elección de la composición del copolímero. La mayor parte de las veces, se desea una formación de película a la temperatura ambiente, esto es, 20 - 25°C, de modo que la temperatura de formación de película debe ser inferior a unos 20°C. Esta propiedad la presentan también los copolímeros "blandos", que tienen una temperatura de transformación de segundo grado inferior a unos 20°C.

Copolímeros "blandos", en este sentido, se componen, p. ej., de más o menos:

20. a) 0,5 - 20 % de ésteres del ácido cianico de la fórmula



- $\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$
 $\text{R}_2 = \text{H}, \text{Alkyl } \text{C}_1-\text{C}_4, \text{Cl}$
 $\text{X} = \text{O}, \text{NH}$

- b) 99,5 - 40 % de monómeros como, p.ej., ácido acrílico con 1 - 8 átomos de carbono en el resto alquilo del éster, butadieno, isopreno;
25. c) 0 - 40 % de monómeros como, p.ej., estírol, α -metil-estírol, nitrilo acrílico, cloruro de vinilo, ésteres



metacrílicos con 1 - 4 átomos de carbono en el resto alquilo del éster;

en lo cual la proporción de b) en la composición total debe ser de, por lo menos, 40 %, y preferentemente, más de 50 %.

5.

En otros casos donde se trata de un polímero presente en solución, que se puede producir por polimerización en solución, solo tiene importancia para la selección de la composición la dureza deseada. De

10.

los polímeros que, p.ej., han de ser usados como laca a fuego, en la protección de superficies, se exige una dureza lo más grande posible. Se preferirán polímeros con una proporción mucho mayor de componentes de monómeros "endurecedores", tales como el estírol, α -metil-

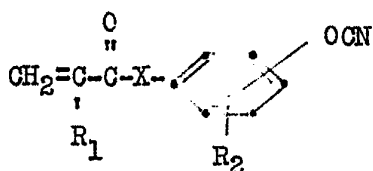
15.

-estírol, ésteres metacrílicos con 1 - 4 átomos de carbono en el resto alquilo del éster, cloruro de vinilo y otros. Para disminuir la fragilidad de estos copolímeros, pueden emplearse cantidades subordinadas de los componentes de monómero "ablandadores", del tipo que

20.

ya se ha descrito arriba. Copolímeros "duros", en este sentido, pueden estar compuestos de , p.ej.:

a) 0,5 - 20 % de ésteres del ácido ciánico de la fórmula



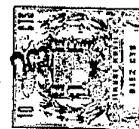
R₁=H, CH₃, Cl

R₂=H, Alkyl C₁-C₄, Cl

X = O, NH

25.

b) 0 - 40 % de monómeros como, p.ej., ésteres acrílicos



con 1 - 8 átomos de carbono en el resto alquilo del éster, butadieno, isopreno;

c) 99,5 - 40 % de monómeros como, p.ej., estírol, α -metil-estírol, ésteres metacrílicos con 1 - 4 átomos de carbono en el resto alquilo del éster, cloruro de vinilo;

5.

en lo que la proporción de c) en la composición total debe ser, por lo menos, 40 %, pero preferentemente más de 50 %.

Muy a menudo, es útil el modificar las propiedades de los copolímeros, incluyéndoles cantidades subordinadas de monómeros más fuertemente polares, como, p.ej., ácido acrílico o metacrílico, acrilamida, o metacrilamida.

10.

Las cantidades a emplear de estos monómeros no deben ser superiores a, más o menos, 30 % del total de polímero, y son preferentemente inferiores al 20 %.

15.

En la polimerización en masa se polimerizan mezclas de los ésteres polimerizables de ácido ciánico y de otros monómeros adecuados, después de añadirles compuestos productores de radicales, como, p.ej., compuestos orgánicos de peróxido, percarbonatos, como el percarbonato isopropílico, o compuestos azóicos como el dinitrilo de ácido azodiisobutírico, a temperaturas entre 40 y 150°C, de manera en sí conocida.

20.

La polimerización de mezcla en solución puede llevarse a cabo en todos los disolventes en que sean solubles los compuestos monómeros y el polímero de mezcla, y que no reaccionen con los ésteres del ácido ciánico. Para esto son, p.ej., disolventes adecuados la butanona, el tolueno, la dimetil-formamida, y el cloroformo .

25.

30.

La polimerización de mezcla de los ésteres del ácido ciánico según la invención con otros monómeros puede



llevarse a cabo también en suspensión acuosa, para lo cual se suspende la mezcla de monómeros en agua, que contenga un estabilizador, como, p.ej., éter poli-metil-vinílico, poli-vinil-pirrolidona, alcohol polivinílico, celulosa metílica o fosfato de calcio, y, después, se la polimeriza en forma en sí conocida, después de añadir compuestos productores de radicales, como p.ej., peróxidos orgánicos, percarbonatos o compuestos azoicos.

Una forma de realización preferida es la polimerización en emulsión acuosa. Se obtiene emulsiones acuosas de polímero de mezcla polimerizando en mezcla los monómeros arriba citados en forma en sí conocida en dispersión acuosa, utilizando emulsores. Para esto, pueden usarse tanto emulsores catión-activos, como anión-pasivos, como también emulsores no ionógenos, así como también combinaciones de estos emulsores.

Como emulsores aniónicos adecuados se pueden usar, p.ej., ácidos grasos de elevado número de carbonos, ácidos resinosos, ésteres sulfúricos ácidos de alcohol graso, sulfonatos de alquilo o alquil-arilo de elevado número de carbonos, aceite de ricino sulfonado, ésteres del ácido sulfon-succínico, o las sales hidrosolubles de adductos de óxidos etilénicos sulfonados.

Como ejemplos de emulsores catiónicos pueden nombrarse las sales de compuestos de amonio cuaternario o piridino.

Como emulsores no ionógenos son adecuados los productos de reacción, en sí conocidos, del óxido de etileno con fenoles o alcoholes grasos de cadena larga, de los cuales se ha llegado a emplear especialmente productos



de reacción de más de 10 Mol de óxido de etileno con 1 Mol de alcohol graso o fenol.

5. La cantidad total de los emulsores arriba citados puede representar entre 0,5 y 20 % en peso de la cantidad total de monómeros, siendo preferentemente de entre 2 y 10 % en peso.

10. De acuerdo a una forma especial de realización de la invención presente, se emplean exclusivamente emulsores no ionógenos, o bién mezclas de estos emulsores con hasta 0,5 % de emulsores aniónicos y/o catiónicos (porcentaje relativo al polímero). Si el polímero contiene simultáneamente grupos $-COOH$, $-CONH_2$, $-SO_3H$, u otros grupos hidrófilos, los látex presentan una buena redispersabilidad (es decir, la película obtenida del látex del polímero de mezcla por desecación a la temperatura ambiente a pH comprendido entre 4 y 7 se puede, por un cierto tiempo, dispersar nuevamente con agua sin mayores problemas).

20. Para la producción de polímeros de injerto, se puede llevar a cabo la polimerización o polimerización de mezcla de los monómeros presentes, de modo en sí conocido, en presencia de polímeros o polímeros de mezcla ya formados, p.ej., diolefinas conjugadas, como el butadieno, u otros polímeros ya preformados que contengan dobles enlaces olefínicos, u otros grupos reactivos.

25. La polimerización se lleva a cabo, preferentemente, a temperaturas de unos 10-50°C, sin embargo pueden usarse también temperaturas de hasta 80°C.

30. El pH que debe mantenerse durante la producción de polímeros de mezcla puede variar dentro de límites



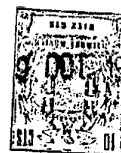
ámplios, adecuadamente entre los valores 4 y 8, habiendo demostrado su valor, en el caso de la producción de látex reemulsionables, el mantener un pH entre 4 y 6.

- Pueden usarse en la polimerización, junto con los demás, compuestos que regulan el peso molecular, como alquilmercaptanos de cadena larga, di-isopropil-xantogenatos, y otros,
- 5.

- Entran en consideración, como catalizadores de polimerización, per-compuestos inorgánicos, tales como persulfatos de potasio o amonio, peróxido de hidrógeno, percarbonatos, compuestos peroxídicos orgánicos como los peróxidos acílicos, p. ej., peróxido de benzilo; hidroperóxidos alquílicos, como el hidroperóxido de butilo terciario, hidroperóxido de cumol, hidroperóxido de p-mentano; peróxidos dialquílicos como el peróxido di-butílico terciario, ésteres peroxídicos como el perbenzoato de butilo terciario. Los per-compuestos orgánicos o inorgánicos se emplean en forma más ventajosa en combinación con reductores, en forma en sí conocida.
- 10.
- 15.
20. Reductores adecuados son, p.ej., el piro-sulfito o bisulfito de sodio, sulfoxilato formaldehídico de sodio, tetraetilen-pentamina.

- La cantidad de catalizador que debe considerarse está dentro de los límites usuales en este tipo de polimerizaciones, esto es, entre 0,01 y 5 % en peso del total de monómeros.
- 25.

- Los polímeros de mezcla obtenidos según la invención poseen grupos de éster cianico, que reaccionan unos con otros mediante temperaturas elevadas y/o acción de medios alcalinos, y causan simultáneamente una "reticu-
- 30.



- lación" del polímero, con formación de productos de "reticulación" insolubles. Debido a esta propiedad de "reticularse" en productos insolubles, ya bajo condiciones suaves, pueden utilizarse los polímeros y polímeros de mezcla obtenidos de acuerdo a la invención para la producción de cualquier forma de productos, tales como revestimientos, impregnaciones y aglutinados. Para esto, puede procederse llevando el pH de las dispersiones, mediante sustancias de reacción alcalina, tales como, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, soda, carbonato de potasio, bicarbonato de potasio, etc., a un pH alcalino, preferentemente, entre 8 y 11, disponiendo luego las dispersiones sobre bases o soportes adecuados, p.ej., productos textiles, vellones filamentosos, vidrio, metal, cuero o madera, y evaporando luego el agua a la temperatura ambiente, o a temperaturas superiores, con lo cual tiene lugar la "reticulación" de los polímeros.
- 5.
- 10.
- 15.

- También puede causarse la "reticulación" de los polímeros por la simple acción del calor, a un pH próximo a 7. En esto se han mostrado adecuadas temperaturas de 70 - 200°C, preferentemente 110 - 160°C.
- 20.

- Los polímeros con grupos éster cianico de acuerdo a la invención muestran, después de la "reticulación", características mecánicas sorprendentemente buenas. Para comparación, se usaron dos polímeros de acrilato de etilo, producidos de manera idéntica, uno de los cuales contenía grupos de éster cianico, y el otro la misma cantidad de grupos metilol-éter (ejemplo 2, o ejemplo de comparación A).
- 25.

- Otro efecto sorprendente fué la gran pegajosidad
- 30.



de los polímeros de mezcla que contenían grupos de éster cianúrico. La pegajosidad de un polímero de mezcla de acrilato butílico conteniendo 4 % de cianuro de 4-(metacrilamino-fenil), por ejemplo, era bastante mayor que la pegajosidad de un homopolímero de acrilato butílico del mismo valor K. La pegajosidad desaparece al "reticularse" el polímero de mezcla. En la práctica, una tal pegajosidad es especialmente deseada en muchos casos.

5. En los ejemplos citados a continuación, las proporciones indicadas son siempre proporciones en peso.

10. La producción de los compuestos polimerizables mono-olefinicamente insaturados tiene lugar en forma análoga al ejemplo indicado para la preparación del cianuro de 4-(metacrilamino-fenil). En un matraz de vidrio de 2

15. lt, provisto de agitador y embudo de goteo, se prepara una mezcla de 200 partes de N-(4-hidroxifenil)-metacrilamida, 425 partes de acetona, y 2 partes de limaduras de cobre, y se los enfría hasta 0°C. Después de añadir, a continuación, 76 partes de clorociano, se añadieron, gota a gota, y agitando intensivamente, 114 partes de trietilamina, en lo cual

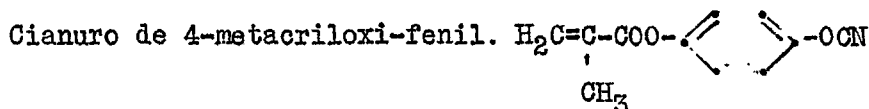
20. la temperatura no debe sobrepasar los 10°C. A continuación se agitó durante 30 minutos más, se filtró al vacío, y se disolvió el filtrado, agitando lentamente, en 3000 partes de agua a 0°C, con lo que se precipita el éster del ácido

25. 4-(metracrilamino-fenil)-cianúrico en forma cristalina, obteniéndose 90 % del total. El éster cianúrico se separó por filtración, se lavó con agua, y se secó en el vacío a la temperatura ambiente. El éster cianúrico seco tenía un punto de fusión de 82°C; después de recristalizarlo una sola vez en

30. ligroina, el punto de fusión estaba en 87°C.



En forma análoga se prepararon, p.ej., los siguientes compuestos:



punto de fusión 59°C.

- 5. Cianuro de 4-acrilamino-fenil, punto de fusión 149 - 150°C.
- Cianuro de 2,6-dicloro-4-metacrilamino, punto de fusión 79°C

(descomposición)

- 10. Cianuro de 2-metil-5-metacrilamino-fenil, punto de fusión 93 - 94°C.

Cianuro de 2-metil-4-metacrilamino-fenil, punto de fusión 72 - 73°C.

EJEMPLO 1:

- 15. En un recipiente de reacción, equipado con aparato agitador, refrigerante de reflujo y termómetro, se vierte una solución de 12 partes del producto de reacción de alcohol oleico con 15 Mol de óxido de etileno y 1 parte de la sal sódica del producto de condensación de un ácido naftalinsulfónico y formaldehido en 300 partes de agua, y
- 20. se desplaza el aire por medio de nitrógeno. Después de elevar la temperatura hasta unos 40°C, se añaden 0,8 partes de persulfato de potasio y 1,2 partes de piro-sulfito de sodio. A continuación se deja gotear sobre ella, mediante un embudo de goteo, una mezcla de 192 partes de acrilato de
- 25. butilo y 8 partes de cianuro de 4-(metacrilamino-fenil), de tal manera que la polimerización se lleve a cabo a una temperatura de entre 40 y 45°C, manteniéndose el pH de la emulsión entre 5 y 6, mediante adición de hidróxido de sodio diluído. Se obtiene una emulsión de polímero de mezcla con



un 38 % en contenido sólido.

5. Una película hecha por desecación a temperatura ambiente de parte de esta emulsión de polímero de mezcla sobre placas de vidrio, es bastante soluble en dimetilformamida o en butanona; el espectro IR de este polímero de mezcla muestra la doble banda del ácido ciánico a 4,38 y 4,46 μ .

10. Otra parte de la emulsión del polímero de mezcla se lleva a pH 10 por medio de hidróxido de sodio diluido, y se seca sobre placas de vidrio a la temperatura ambiente. Después de 24 horas, la película de polímero así formada es totalmente insoluble en dimetilformamida o en butanona; y tiene, butanona a 20°C, un contenido de gel de 91 %.

15. Se obtuvieron también resultados análogos, cuando se usó, en vez del cianuro de 4-(metacrilamino-fenil), el cianuro de 4-(acrilamino-fenil), o el cianuro de 4-(acril ó metacriloxi-fenil).

20. Un producto testigo de acrilato de butilo, preparado bajo las mismas condiciones, pero sin la adición de un cianuro, es totalmente soluble en butanona, aún después de un tratamiento análogo con álcali.

EJEMPLO 2:

25. En un recipiente de agitación se prepara una solución en 900 partes de agua de 30 partes de un producto de reacción de 1 Mol de p-nonil-fenol con 20 Mol de óxido de etileno; se desplaza el aire con nitrógeno, y se calienta a unos 40°C. Después de añadir 2,4 partes de persulfato de potasio y 3,6 partes de piro-sulfito de sodio, se le añade por un embudo de goteo una mezcla de

30.

318376



- 576 partes de acrilato de etilo y 24 partes de Cianuro de 4-(metacrilamino-fenil), ya empleado en el ejemplo 1, a tal velocidad, que la polimerización tenga lugar a 40 - 45°C. Durante la polimerización se mantiene el pH a 5 - 6. Después de un período de agitación de 2 horas, la emulsión de polímero de mezcla tiene un contenido sólido de 37,5 %. Una parte de este polímero de mezcla, que, según el espectro IR, contiene grupos cianuros libres, se lleva a pH 9 por medio del hidróxido de sodio, y luego se deseca en el aire sobre placas de vidrio, para formar películas. Los valores de resistencia averiguados por medio de las películas se encuentran ordenados en la tabla 1.
5. Después de un período de agitación de 2 horas, la emulsión de polímero de mezcla tiene un contenido sólido de 37,5 %.
- Una parte de este polímero de mezcla, que, según el espectro IR, contiene grupos cianuros libres, se lleva a pH 9 por medio del hidróxido de sodio, y luego se deseca en el
10. aire sobre placas de vidrio, para formar películas. Los valores de resistencia averiguados por medio de las películas se encuentran ordenados en la tabla 1.

El polímero de mezcla "reticulado" tiene, en butanona a 20°C, un contenido de gel de 98,5 %.

15. Se obtuvieron resultados análogos también usando como componente "reticulador" el cianuro de 4-(acrilamino-fenil).

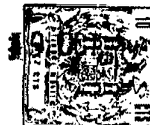
EJEMPLO COMPARATIVO A:

20. Tal como se describió en el ejemplo 2, se preparó una emulsión de copolímero de 585 partes de acrilato de etilo y 15 partes de éter metacrilamidometilol-metilico (la cantidad de éter de metilol usada corresponde a la cantidad molar del cianuro empleado en el ejemplo 2).

25. Una muestra de la emulsión del polímero de mezcla se llevó a pH 2 por medio de ácido sulfúrico 1N, y se secó en el aire sobre una placa de vidrio para formar una película. Con esta película se averiguaron los valores de resistencia que constan en la tabla 1.

TABLA 1:

30. Comparación de los valores de resistencia de un



polímero de mezcla de acrilato de etilo "reticulado" con ayuda de cianuros, y de los de un polímero de mezcla de acrilato de etilo "reticulado" mediante éter de metilol.

Ejemplo 2 Ejemplo comparativo A

5.	Resistencia tensil,		
	según DIN 53504	kp/cm ² 22,5	10,0
	Estiramiento de rotu-		
	ra según DIN 53504	% 300	850
	Valor de carga a 20 %		
10.	de estiramiento según		
	DIN 53504	kp/cm ² 1,7	1,0

EJEMPLO 3

En un recipiente de vidrio de 3 lt provisto de refrigerante de reflujo y agitador se prepara una solución en 600 ml de agua de 1 parte de la sal sódica del producto de condensación de un ácido naftalín-sulfónico y formaldehído, y 22 partes de un producto de reacción de 1 Mol de o-bencil-fenol, con 15 - 20 Mol de óxido de etileno, y se desplaza el aire con nitrógeno. A continuación se calienta a unos 40°C, se añaden 1,6 partes de persulfato de potasio, 2,4 partes de piro-sulfito de sodio, y se añade mediante embudo de goteo una mezcla de 296 partes de acrilato de butilo, 20 partes de nitrilo acrílico, 10 partes de ácido acrílico y 14 partes de cianuro de 4-(metacril-amino-fenil), de tal manera que la temperatura no exceda los 50°C durante la polimerización.

Después de un período de agitación de 1 - 2 horas se ha terminado la polimerización. Algunas gotas del polímero de mezcla así producido se pueden, después



de haberlo frotado hasta secarlo en la palma de la mano, volver a su estado original de dispersión, agitándolas con agua.

5. Una película producida por secado a 70°C del látex, hecho alcalino por medio del hidróxido de sodio, tiene un contenido de gel, en butanona a 20°C, de 87 %. Se obtuvieron también resultados análogos con el cianuro de 4-(metacriloxi-fenil).

EJEMPLO 4:

10. Se disuelven en 250 partes de tolueno anhidro 96 partes de acrilato de butilo y 10 partes del cianuro empleado en el ejemplo 1, se lo hace reaccionar con 0,5 partes de azoisobutironitrilo. La polimerización se lleva a cabo en unas 24 horas a una temperatura de 70°C. Se
15. obtiene alrededor de 98 % del contenido de un polímero fuertemente pegajoso, que se adhiere a la base con bastante más fuerza que un homopolímero de acrilato de butilo del mismo valor K, preparado en forma análoga por polimerización en solución. El valor K del polímero de
20. mezcla, que es soluble en tolueno, dimetilformamida, o butanona, es de 39 (valor K según Fikentscher, Cellulosechemie 13, pág. 58 (1932); medido en una solución al 0,5 % en dimetilformamida a 20°C.

25. Por calentamiento a 120°C, puede transformarse el polímero de mezcla en un producto de "reticulación", insoluble, y ya no pegajoso.

Se obtuvieron también resultados análogos, usando como componente "reticulador" el cianuro de 4-(acril ó metacriloxi-fenil).

30. EJEMPLO 5:



- En un matraz de vidrio de 1 litro, provisto de agitador, refrigerante de reflujo, y termómetro, se prepara una solución de 30 partes de cianuro de 4-(metacrilamino-fenil) en 270 partes de benceno, y se desplaza el aire con nitrógeno. A continuación se añaden 0,9 partes de azodiisobutíronitrilo, y se lleva a cabo la polimerización a 70°C. Después de 24 horas se aísla por filtración el homopolímero, obteniéndose 87 % del producto total. Después de secarlo en el vacío a 40°C, se obtiene el homopolímero del cianuro de 4-(metacrilamino-fenil), bajo forma de polvo ligeramente amarillento de valor K 23.
- 5.
- 10.

- El homopolímero, que contiene, según el espectro IR, grupos cianuro libres, es perfectamente soluble en dimetilformamida.
- 15.

Si se calienta el homopolímero a 140°C, en contacto con el aire o en atmósfera de nitrógeno, se observa que se ha hecho insoluble en dimetilformamida.

N O T A

20. 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 Alemania con número y fecha siguientes: F 44 181 IVc/39 b, de 9 de octubre de 1964, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo
- 25.
30. que constituye la esencia del referido invento y por lo

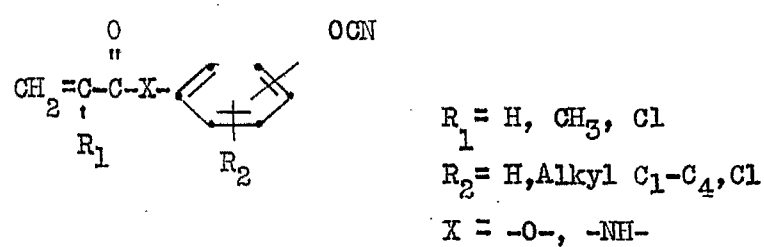


que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS RETICULADOS"; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la producción de polímeros "reticulados", caracterizado porque, en una primera etapa, se polimerizan compuestos polimerizables mono-olefinicamente insaturados con grupos cianicos por sí para formar homopolímeros, o bien en combinación con otros compuestos polimerizables, olefinicamente insaturados, para formar copolímeros, y porque, en una segunda etapa, se "reticulan" estos polímeros a temperaturas de entre 70°C y 200°C, preferentemente 110 - 160°C, y/o por medio de substancias de reacción alcalina, preferentemente álcalis o sales de reacción alcalina.

2.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque se usan mezclas de compuestos polimerizables, mono-olefinicamente insaturados, con grupos cianuros.

3.- Procedimiento según reivindicación 1 y 2, caracterizado porque se usan mezclas de a) 0,5 - 20 % en peso de cianuros de la fórmula



b) 99,5 - 40 % en peso de butadieno, isopreno, o éster acrílico con 1 - 8 átomos de carbono en el resto alquilo del éster;

c) 0 - 40 % en peso de estírol, α -metil-estírol, nitrilo

318376

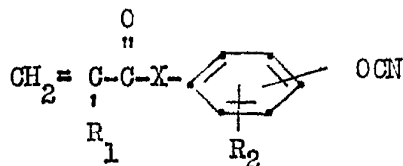


acrílico, cloruro de

vinilo, o ésteres metacrílicos con 1 - 4 átomos de carbono en el resto alquilo del éster.

5. 4º.- Procedimiento según reivindicación 1 y 2, caracterizado porque se usan mezclas de

a) 0,5 - 20 % en peso de cianuro de fórmula



R₁ = H, CH₃, Cl

R₂ = H, Alkyl C₁-C₄, Cl

X = O, NH

b) 0 - 40 % en peso de butadieno, isopreno, o ésteres acrílicos con 1 - 8 átomos

10. de carbono en el resto alquilo del éster;

c) 99,5 - 40 % en peso de estírol, α-metil-estírol, acrilonitrilo, cloruro

de vinilo, ésteres metacrílicos con 1 - 4 átomos de carbono en el resto alquilo del éster.

15.

5º.- Procedimiento según reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la polimerización tiene lugar en emulsión acuosa a temperaturas de 10 - 80°C, y a pH de entre 4 y 8, en presencia de emulsores.

20. 6º.- Procedimiento para la producción de polímeros reticulados; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 OCT 1935

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT