

332730

PATENTE DE INVENCION

---

---

Your Ref: MB/1887.

---

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE RESINAS DE  
POLIACRILLO".

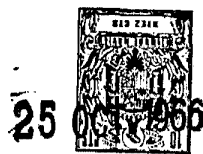
---



*Solicitante:* STYRENE CO-POLYMERS LIMITED, entidad inglesa  
residente en : Earl Road, Cheadle Hulme,  
Cheadle, Cheshire, Inglaterra.

---

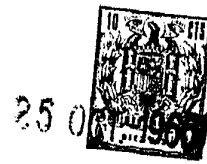
Esta invención se relaciona con mejoras  
en, o relacionadas con, resinas poliacríticas y  
tiene por objeto proporcionar composiciones resi-  
nosas sintéticas que contienen productos resinosos  
5. termoendurecibles que incorporan un copolímero de



acrilamida.

La invención se relaciona más particularmente con la producción de los copolímeros de acrilamida.

5. Otro objeto de la invención es preparar copolímeros de acrilamida capaces de mezclarse con resinas epóxicas para proporcionar una composición que permanezca clara en solución durante un almacenamiento prolongado.
10. En la patente británica Nº 826.652 se describe la producción de copolímeros de acrilamida que son termoendurecibles, pudiendo variar ampliamente los materiales monómeros que son copolimerizados con la acrilamida (que puede ser metacrilamida) e incluyendo ácidos acrílicos y metacrílicos y sus ésteres,
15. acrilonitrilo e hidrocarburos aromáticos vinílicos, tales como estireno y vinil tolueno; estos copolímeros de acrilamida se condensan con un aldehído tal, como formaldehído, y se eterifican parcialmente con
20. alcanoles  $C_1$  a  $C_6$  y estos productos pueden disolverse en disolventes, en la gama de pesos moleculares más bajos, las propiedades de las películas de tales copolímeros de inferior peso molecular no son enteramente satisfactorios, pues, poseen una deficiente resistencia a los golpes y resistencia al estropeamiento.
25. En la patente británica Nº 826.653, se muestra que con tales copolímeros, cuando se reacciona con un monoaldehído (particularmente formaldehído) y los productos son eterificados, por lo menos parcialmente,
30. con un alcohol alifático, la mezcla producida con tales



5. productos eterificados, junto con otras resinas, proporciona unas películas mejores que los copolímeros originales y de hecho se obtienen unas películas termoendurecibles especialmente buenas cuando los copolímeros eterificados son mezclados con resinas epóxicas.

10. Sin embargo, hemos descubierto que estas mezclas de los copolímeros eterificados con resinas epóxicas presentan ciertas desventajas, siendo una de ellas el que una solución de los dos productos, aunque inicialmente clara, desarrolla una turbidez que empeora progresivamente, dando lugar a una solución marcadamente turbia y en algunos casos a una precipitación efectiva de un material resinoso.

15. Aunque la turbidez mayor o menor de la mezcla no afecta necesariamente de manera seria al rendimiento de los esmaltes preparados a partir de tales mezclas, si se ha producido una precipitación, entonces las películas resultantes presentarán defectos que han sido diversamente descritos como granazón o amarillez.

20. Suponemos que la formación de la turbidez en el producto preparado, de acuerdo con la patente británica Nº 826.653 se debe al hecho de que durante la producción del copolímero se desprenden apreciables cantidades de amoníaco y suponemos que el amoníaco u otros productos de descomposición nitrogenados reaccionan con la resina epóxida en la mezcla final, con el resultado de un incremento progresivo en el peso molecular del material epóxido hasta una

25. 30.



fase en la que ya no es soluble en el disolvente empleado en la producción del esmalte.

- Hemos propuesto ya, en nuestra patente británica copendiente Nº 976.554, someter la resina epóxida a reacción con un compuesto mono-funcional, tal como un ácido, un alcohol o una amina, con vistas a abrir, por lo menos parcialmente, los grupos epoxílicos en la resina epóxida antes de mezclarla con el copolímero de acrilamida. Este procedimiento, aunque conduce a la producción de composiciones resinosas sintéticas libres de la formación de turbidez, proporciona no obstante, películas cuyo rendimiento no está al nivel de las películas producidas con el uso de una resina epóxida que no ha sido pretratada de este modo.
- 5.
- 10.
- 15.

- Hemos descubierto ahora que podemos vencer el problema de la formación de turbidez mediante un pretratamiento de la acrilamida, mediante el cual el grupo amido es protegido antes de llevarse a cabo la reacción de copolimerización.
- 20.

- Por consiguiente, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento de producción de resinas poliacrílicas perfeccionadas, que comprende el calentamiento de una mezcla de una acrilamida y uno o más monómeros etilénicamente insaturados con un monoaldehído alifático inferior, a un pH de 2,5 por lo menos, para efectuar la alquilolación del grupo amino de la acrilamida bajo condiciones tales que se inhiba la polimerización y efectuar seguidamente una copolimerización entre la acrilamida
- 25.
- 30.



alquilolada y los citados monómeros insaturados.

- De acuerdo con un aspecto de la invención, se incorpora en la mezcla de reacción de polimerización, además de un monómero no ácido y etilénicamente insaturado, por lo menos, un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, con o sin un agente transferidor de cadenas, que se añade a la mezcla de reacción antes de la reacción de copolimerización; el agente transferidor de cadenas es preferiblemente un mercaptano. Los citados ácidos carboxílicos insaturados pueden ser monobásicos o polibásicos y pueden ser ácidos polibásicos parcialmente esterificados.
- 5.
- 10.

- La acrilamida alquilolada es preferiblemente esterificada, por lo menos parcialmente, antes de la reacción de copolimerización, mediante reacción con un alcohol alifático inferior.
- 15.

- La reacción de alquilolación se lleva a cabo preferiblemente a un pH de 7 a 8 y hemos observado que es importante asegurarse de que el pH no descienda a un valor demasiado bajo, por ejemplo, inferior a 6, puesto que hemos demostrado que si ello ocurriese, puede encontrarse una gelación durante la subsiguiente reacción de copolimerización, posiblemente como resultado de la formación inicial de bisacrilamida metilénica o materiales relacionados, a menos que se ponga cuidado en observar algunas de las siguientes precauciones, que pueden adoptarse separadamente o en combinación. Cuando se adoptan estas precauciones, es posible llevar a cabo la reacción de alquilolación a un pH comprendido entre 2,5 y 6,
- 20.
- 25.
- 30.



- cuyas precauciones implican la realización de uno o más de los siguientes cambios, en comparación con las proporciones en los ingredientes usados bajo condiciones alcalinas, concretamente (1) se
5. incrementa la cantidad del aldehído de manera que sea, por lo menos, de un 100% superior a la estequiométricamente equivalente a la cantidad de la acrilamida; (2) se incrementa la cantidad del alcohol alifático; (3) se incrementa la cantidad del
10. agente transferidor de cadenas, por ejemplo, un mercaptano, añadido durante la polimerización vinílica; (4) se reduce la cantidad de la acrilamida y/o comonomeros ácidos; y (5) se reduce el contenido no volátil de la solución polímera final.
15. Utilizando uno o más de los cambios antes señalados en las proporciones de ingredientes, es posible operar con valores de pH tan bajos como de 2,5 al tiempo que se evita la gelación cuando está progresando la reacción de copolimerización.
20. Es esencial para una utilización adecuada y económica del equipo, incluir los monómeros insaturados en la carga inicial en el reactor por razones de un adecuado control térmico y un adecuado control de la agitación de la carga, y también porque si a
25. pesar de las condiciones controladas hubiese alguna reacción de polimerización durante la reacción de alquilolación, es preferible que sea una copolimerización de la acrilamida en lugar de que se produzca un homopolímero de la misma. Sin embargo, hemos observado que los productos finales son superiores si se
- 30.



- inhiben las reacciones de polimerización antes de que se haya completado la reacción de alquilolación, habiendo observado también que para conseguir este fin es preferible incrementar la concentración de
5. inhibidores de polimerización en la mezcla de reacción a un valor superior al ordinariamente empleado en el comercio para la estabilización de monómeros vinílicos, a la que en adelante se hará referencia por cantidad estabilizadora.
10. De acuerdo con un importante aspecto de la invención, por consiguiente, se incorpora en la mezcla de reacción inicial un inhibidor de polimerización en una proporción del 0,01 al 0,5% en peso, de los monómeros insaturados totales superiores a
15. la cantidad estabilizadora de inhibidor. Preferiblemente, la cantidad de inhibidor adicional es del orden del 0,025 al 0,04% y es más conveniente usar hidroquinona, aunque ordinariamente pueden usarse cualesquiera de los compuestos empleados para inhibir la polimerización vinílica, pudiéndose utilizar
20. otros inhibidores específicos entre los que figuran la benzoquinona, el terc-butil catecol, el p-metoxifenol y la 2'5-di-terc-butil hidroquinona.
- Hemos observado que los copolímeros de
25. acrilamida modificados, producidos mediante la presente invención, pueden mezclarse con resinas epóxicas para producir composiciones resinosas que son de "claridad estable" y que producen esmaltes dotados de una buena estabilidad de brillo.
30. Observamos también que la temperatura de

curado de los copolímeros de acrilamida producidos mediante el procedimiento de la presente invención, es inferior a la temperatura indicada para los copolímeros descritos en la patente británica número 826.652.

5.

Se comprenderá que la presente invención se distingue del procedimiento de la patente británica número 826.652 en razón al pretratamiento de la acrilamida como medida preliminar a la reacción de copolimerización, siendo, sin embargo, aplicable gran parte de la descripción de la citada patente anterior a la realización de la presente invención, sujeta a cualesquiera de los cambios evidentes derivados del procedimiento de pretratamiento con que se relaciona esta invención.

10.

15.

Los siguientes ejemplos, se ofrecen para ilustrar la manera en que puede ponerse en práctica la invención, calculándose en peso las partes y porcentajes a que se hace referencia en ellos.

20.

EJEMPLO I -

	<u>Partes en peso</u>
A) acrilamida	138
B) acrilato etílico	310
C) estireno	417
D) n-butanol	650
25. E) xileno	430
F) paraformaldehído (78% HCHO)	150
G) lauril mercaptan	37
H) ácido metacrílico	55
I) hidróperóxido de cumeno/butanol, 1:1	40
30. J) "Epikote" 1001 (resina epoxídica)	136



- Se cargan B, C, D, E y F en un reactor de acero inoxidable de 45'46 litros de capacidad, equipado con agitador, condensador de reflujo y decantador. Se eleva la temperatura de la mezcla de reacción a 70°C y se ajusta el pH a un valor de 8 mediante la adición de la cantidad necesaria de KOH alcohólico normal. El pH se mide con un sistema de electrodos que comprende un electrodo medidor de vidrio y un electrodo de referencia de calomelano, efectuándose la agitación por medio de un agitador magnético. Luego se añade A y se toman frecuentes muestras cuyo pH se verifica para asegurar que se mantenga un valor de 8 hasta obtenerse una solución. La temperatura se eleva al punto de reflujo (110°C aproximadamente) y se retira en el decantador cualquier agua desprendida. Se continúa el reflujo durante dos horas, en cuyo tiempo se realizan frecuentes verificaciones del pH, con ajustes si fuese necesario. Luego se añaden G y H y se agrega I en incrementos durante 1,5 a 2 horas aproximadamente, a fin de evitar un sobrecalentamiento. Cuando se ha alcanzado esta fase de la reacción, no es ya necesario controlar el pH y la reacción debe progresar hasta un contenido no volátil superior al 44%, con una viscosidad de 8 a 12 poises. Durante la polimerización vinílica, se desprenderá más agua y la cantidad final obtenida corresponde aproximadamente a un 50% de la butilación de los grupos metilol teóricos totales. La resina deberá enfriarse a 80°C aproximadamente y añadirse J. Cuando se disuelve J (aproximadamente
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



1966

media hora), la mezcla debe enfriarse y filtrarse. El producto es una resina de color claro y brillante, que presenta las siguientes características:

- 5. contenido no volátil : 47 - 49%
- viscosidad : 7 - 10 poises
- índice de acidez : 15 - 20
- color : < 3/8

10. Si se requiere un elevado contenido no volátil, entonces los disolventes deberán destilarse antes de la adición de la resina epóxida.

15. En este ejemplo y en todos los siguientes, el contenido no volátil de la resina se determina estableciendo la pérdida de peso al calentar durante dos horas a 120°C, la viscosidad y el color se miden por los métodos P.R.S. y el índice de acidez se expresa como miligramos de KOH por gramo de resina.

EJEMPLO II -

		<u>Partes en peso</u>
	A) Acrilamida	138
20.	B) Estireno	760
	C) n-butanol	540
	D) Xileno	540
	E) Paraformaldehído (78% HCHO)	150
	F) Lauril mercaptan	35
25.	G) Acido metacrílico	23
	H) Hidroperóxido de cumeno/butanol, 1:1	40
	I) "Epikote" 1001	95

30. Se cargan B, C, D y E en un reactor de acero inoxidable de 45'46 litros de capacidad, equipado con agitador, condensador de reflujo y decanta-



1966

- dor. La temperatura se eleva a 70°C y se ajusta el pH a un valor de 8 con KOH alcohólico normal. Luego se añade A y se controla el pH como en el ejemplo I, hasta que se obtiene una solución. Se eleva la temperatura al punto de reflujo (110°C aproximadamente) y se retira en el decantador cualquier agua desprendida. Se continúa el reflujo durante 2 horas, en cuyo tiempo se efectúan frecuentes verificaciones del pH, con ajustes si fuese necesario.
5. Luego se añade F y se agregan C y H en incrementos durante 1,5 a 2 horas aproximadamente, a fin de evitar un sobrecalentamiento. Ya no es necesario controlar el pH y la reacción debe progresar hasta un contenido no volátil superior al 44%, con una viscosidad de 8 a 12 poises. Durante la polimerización vinílica, se desprenderá más agua y la cantidad final obtenida corresponde al 50% aproximadamente de la butilación de los grupos metilol teóricos totales. La resina deberá enfriarse a 80°C aproximadamente y añadirse I. Cuando se disuelve I (aproximadamente media hora), la mezcla debe enfriarse y filtrarse. El producto es una resina de color claro y brillante, que presenta las siguientes características:
10. contenido no volátil : 47 - 49%
15. viscosidad : 7 - 10 poises
20. índice de acidez : 15 - 20
25. color : < 3/8

Si la mezcla resinosa se requiere con un superior contenido no volátil, entonces los disolventes deberán destilarse antes de la adición de la

30.



resina epóxida.

EJEMPLO III -

		<u>Partes en peso</u>
	A) Acrilamida	138
5.	B) Estireno	345
	C) Acrilato etílico	415
	D) n-butanol	540
	E) Xileno	540
	F) Paraformaldehído (78% HCHO)	150
10	G) Lauril mercaptan	10
	H) Acido metacrílico	23
	I) Hidroperóxido de cumeno/butanol, 1:1	40
	J) "Epikote" 1001	95

15. Se cargan B, C, D, E y F en un reactor de acero inoxidable de 45\*46 litros de capacidad equipado con agitador, condensador de reflujo y decantador. Se eleva la temperatura a 70°C y se ajusta el pH a un valor de 8 con KOH alcohólico normal.

20. Luego se continúa la reacción como se describe en el ejemplo I, hasta que haya concluido la etapa de reflujo. Luego se añade G y se agregan H e I en incrementos durante 1,5 a 2 horas aproximadamente, como en el ejemplo I, siguiéndose también el procedimiento de dicho ejemplo para producir la mezcla del

25. copolímero de acrilamida y la resina epóxida, que tenía las siguientes características:

	contenido no volátil	:	47 - 49%
	viscosidad	:	7 - 10 poises
	índice de acidez	:	15 - 20
30	color	:	< 3/8



EJEMPLO IV -

Partes en peso

	A) Acrilamida	115
	B) Estireno	270
5.	C) Acrilato etílico	740
	D) n-butanol	430
	E) Solvesso 150	430
	F) Paraformaldehído (78% HCHO)	130
	G) Lauril mercaptan	17
10.	H) Acido metacrílico	16
	I) Hidroperóxido de cumeno/butanol, 1:1	40
	J) "Epikote" 1001	60

15. Se cargan B, C, D, E y F en un reactor de acero inoxidable de 45'46 litros de capacidad, equipado con agitador, condensador de reflujo y decantador. Se eleva la temperatura a 70°C y se ajusta el pH a un valor de 8 con KOH alcohólico normal. Se sigue el mismo procedimiento expuesto en el ejemplo I y el producto final es una resina de color claro y brillante con las siguientes características:

20.	contenido no volátil	:	56 - 59%
	viscosidad	:	15 - 25 poises
	índice de acidez	:	3 - 7
	color	:	< 3/8

25. En cada uno de los anteriores ejemplos, el estireno y el acrilato etílico empleados fueron los materiales comercialmente obtenibles que contenían las cantidades estabilizadoras convencionales de hidroquinona. Pero se observó que ocasionalmente los

30. productos finales exhibían unas deficientes caracte-



5. rísticas de pulverización, que hemos determinado se deben a un escaso grado de copolimerización durante la reacción de alquilolación; el siguiente ejemplo, ilustra cómo puede evitarse esta desventaja de unas deficientes propiedades de pulverización y obtenerse unos superiores productos finales.

EJEMPLO V -

		<u>Partes en peso</u>
	A) Estireno	875
10.	B) Xileno	600
	C) Butanol	400
	D) KOH alcohólico normal	2
	E) Paraformaldehído	110
	F) Acrilamida	100
15.	G) Hidroquinona	0,3
	H) Lauril mercaptan	30
	I) Acido metacrílico	25
	J) Hidroperóxido de cumeno	28

20. Se cargan A, B, C, D, E, F y G en un reactor como en los anteriores ejemplos y se calienta la mezcla a reflujo y se retira el agua en forma de un azeotropo. La tolerancia al alcohol metílico se verificó cada 15 minutos tomando muestras de 10 ml de la solución y diluyendo a 35 ml con más alcohol metílico.
25. Tan pronto como se formó cualquier turbidez o si no se formó al cabo de tres horas de reflujo, se añadieron H e I a la mezcla de reacción, seguido de la adición del peróxido J durante un período de 1,5 horas. El contenido no volátil se verificó al fi
30. nal de cada hora hasta que se alcanzó un contenido



no volátil del 48% por lo menos. El producto final presentaba las siguientes características:

- 5. contenido no volátil : 48,5%
- viscosidad : 10 poises
- índice de acidez : 12
- color : 3/8 a 1/2

EJEMPLO VI -

		<u>Partes en peso</u>
	A) n-Butanol	340
10.	B) Anhídrido maleico	140
	C) Xileno	2470
	D) n-Butanol	2200
	E) Acrilato etílico	2130
	F) Estireno	1850
15.	G) Paraformaldehído (78% activo)	730
	H) Hidroquinona	2
	I) Acrilamida	680
	J) Terc-dodecil mercaptan	150
	K) Hidroperóxido de cumeno (1:1 en	
20.	n-butanol)	270

PROCEDIMIENTO:

- 1) Cargar C, D, E, F y G y calentar a 60°C.
- 2) Verificar que se disuelve el paraformaldehído y ajustar el pH con hidróxido sódico acuoso a un valor de 7 a 7,5.
- 25. 3) Cargar H e I y calentar a 90°C.
- 4) Verificar periódicamente el pH y ajustar con hidróxido sódico, si se requiere, a fin de mantener al pH al nivel original.
- 30. 5) Calentar la mezcla al punto de ebullición (aprox)



ximadamente 100°C) y mantener durante dos horas.

5. 6) A lo largo de las dos horas de reacción, deberán tomarse muestras de la mezcla y determinarse la presencia de polímero añadiendo un gran exceso de metanol anhidro; cuando se forma turbidez, se ha producido la polimerización.

10. 7) Al cabo de dos horas de reacción, o en cualquier momento cuando el ensayo metanólico indica que ha comenzado la formación de polímero, deberá enfriarse la carga a 90°C aproximadamente.

15. 8) Cargar J seguido de A y B. El anhídrido maleico (B) ha sido previamente disuelto en el butanol (A) en un recipiente separado. La mezcla corresponde a una solución de maleato monobutílico en butanol normal.

9) Calentar la carga al punto de ebullición y empezar a retirar agua mediante azeotropía.

20. 10) Al cabo de unos minutos en el punto de ebullición, deberá añadirse K en pequeños incrementos durante 2 a 3 horas.

11) La carga deberá reaccionarse hasta las siguientes características, añadiendo más catalizador si fuese necesario.

CARACTERISTICAS:

25.	contenido no volátil	:	52% ± 1,5
	viscosidad	:	8,5 - 12,5 poises
	índice de acidez	:	10 - 16
	Gravedad específica	:	0,970



EJEMPLO VII -

	<u>Partes en peso</u>
	A) n-Butanol 340
	B) Anhídrido maleico 140
5.	C) Xileno 2470
	D) n-Butanol 2200
	E) Acrilato etílico 2130
	F) Estireno 1850
	G) Paraformaldehído (78% activo) 730
10.	H) Hidroquinona 2
	I) Acrilamida 680
	J) Terc-dodecil mercaptan 200
	K) Hidroperóxido de cumeno (1:1 en n-butanol) 270
15.	<u>PROCEDIMIENTO:</u>
	1) Cargar C, D, E, F y G y calentar a 60°C.
	2) Verificar que se disuelve el paraformaldehído y ajustar el pH a un valor de 4 a 4,5.
	3) Cargar H e I y calentar a 90°C.
20.	4) Verificar el pH periódicamente y ajustar, si se requiere, a fin de mantenerlo al nivel original.
	5) Calentar la mezcla al punto de ebullición (100°C aproximadamente) y mantener durante dos horas.
25.	6) A lo largo de las dos horas de reacción, debe rán retirarse muestras de la mezcla y determinarse la presencia de polímero añadiendo un gran exceso de metanol anhidro.
	7) Al cabo de dos horas de reacción o en cual- quier momento cuando el ensayo metanólico indica que
30.	ha comenzado la formación de polímero, la carga deberá



enfriarse a 90°C aproximadamente.

5. 8) Cargar J seguido de A y B. El anhídrido maleico (B) ha sido disuelto previamente en el butanol (A) en un recipiente separado. Esta mezcla corresponde a una solución de maleato monobutílico en butanol normal.

9) Calentar la carga al punto de ebullición y empezar a retirar agua mediante azeotropía.

10. 10) Al cabo de unos minutos en el punto de ebullición, deberá añadirse K en pequeños incrementos durante 2 a 3 horas.

11) La carga deberá reaccionarse hasta las siguientes características, añadiendo más catalizador si fuera necesario.

CARACTERISTICAS:

15.	Contenido no volátil	:	52% ± 1,5
	Viscosidad	:	8,5 - 12,5 poises
	Índice de acidez	:	10 - 16
	Gravedad específica	:	0,970

EJEMPLO VIII -

		<u>Partes en peso</u>
20.	A) n-Butanol	340
	B) Anhídrido maleico	140
	C) Xileno	2470
	D) n-Butanol	2200
	E) Acrilato etílico	2255
25.	F) Estireno	1950
	G) Paraformaldehído (78% activo)	730
	H) Hidroquinona	2
	I) Acrilamida	455
	J) Terc-dodecil mercaptan	200
30.	K) Hidroperóxido de cumeno (1:1 en n-butanol)	270



PROCEDIMIENTO:

- 1) Cargar C, D, E, F y G y calentar a 60°C.
- 2) Verificar que se disuelve el paraformaldehído y ajustar el pH a un valor de 2,5 a 3,0.
5. 3) Cargar H e I y calentar a 90°C.
- 4) Verificar el pH periódicamente y ajustar si se requiere a fin de mantenerlo al nivel original.
- 5) Calentar la mezcla al punto de ebullición (100°C aproximadamente) durante dos horas.
10. 6) A lo largo de las dos horas de reacción, deberán retirarse muestras de la mezcla y determinarse la presencia de polímero añadiendo un gran exceso de metanol anhidro.
- 7) Al cabo de dos horas de reacción o en cualquier momento, cuando el ensayo metanólico indique que ha comenzado la formación de polímero, la carga deberá enfriarse a 90°C aproximadamente.
15. 8) Cargar J seguido de A y B. El anhídrido maleico (B) ha sido previamente disuelto en el butanol (A) en un recipiente separado. Esta mezcla corresponde a una solución de maleato monobutílico en butanol normal.
- 9) Calentar la carga hasta el punto de ebullición, y empezar a retirar agua mediante azeotropía.
20. 10) Al cabo de unos minutos al punto de ebullición, deberá añadirse K en pequeños incrementos durante 2 a 3 horas.
25. 11) La carga deberá reaccionarse hasta las siguientes características, añadiendo más catalizador si fuese necesario.
- 30.



CARACTERISTICAS:

5.                   Contenido no volátil   : 52% ± 1,5  
                      Viscosidad                : 8,5 - 12,5 poises  
                      Indice de acidez        : 10 - 16  
                      Gravedad específica   : 0,970

EJEMPLO IX -

	<u>Partes en peso</u>
A) Acrilamida	760
B) Estireno	4200
10. C) Paraformaldehído (78% activo)	830
D) Xileno	2600
E) n-butanol	2600
F) Hidroquinona	2
G) Terc-dodecil mercaptan	125
15. H) Maleato monobutílico	252

Se preparan 252 partes de maleato monobutílico disolviendo 144 partes de anhídrido maléico en 108 partes de butanol.

PROCEDIMIENTO:

20.                   El procedimiento es similar al de los anteriores ejemplos, es decir, se cargan los disolventes y monómeros no reactivos en el reactor y se calientan. Se disuelve el paraformaldehído y se ajusta el pH. La acrilamida y el inhibidor se cargan luego
25.                   y se calientan conjuntamente con los materiales ya cargados y se efectúa un ajuste adicional del pH en la medida necesaria. Cuando se ha dejado progresar la reacción de alquilolación durante unas 2 horas o al comienzo de la formación de polímero, se cargan
30.                   el ácido y el mercaptano, se calienta la carga a



5. reflujo y se añade catalizador. Luego se hace reaccionar la carga a un contenido no volátil constante usando catalizador extra si fuese necesario. En el anterior ejemplo, las condiciones de pH en la etapa de alquilolación se mantienen en el orden de 7 a 7,5.

CARACTERISTICAS:

- Contenido no volátil : 52% ± 1,5
- Viscosidad : 8,5 - 12,5 poises
- 10. Indice de acidez : 10 - 16
- Gravedad específica : 0,970

EJEMPLO X -

	<u>Partes en peso</u>
15. A) Acrilamida	760
B) Estireno	4200
C) Paraformaldehído (78% activo)	830
D) Xileno	2600
E) n-butanol	2600
F) Hidroquinona	2
20 G) Terc-dodecil mercaptan	155
H) Maleato monobutílico	252

Se preparan 252 partes de maleato monobutílico disolviendo 144 partes de anhídrido maléico en 100 partes de butanol.

25. PROCEDIMIENTO:

Exactamente igual que en el ejemplo VIII, con la excepción de que las condiciones del pH fueron las siguientes:

30. Tales condiciones en la etapa de alquilolación son del orden de 4 a 4,5.



CARACTERISTICAS:

	Contenido no volátil	:	52% ± 1,5
	Viscosidad	:	8,5 - 12,5 poises
	Indice de acidez	:	10 - 16
5.	Gravedad específica	:	0,970

EJEMPLO XI -

		<u>Partes en peso</u>
	A) Acrilamida	760
	B) Estireno	4200
10.	C) Paraformaldehído (78% activo)	830
	D) Xileno	1040
	E) n-butanol	4160
	F) Hidroquinona	2
	G) Terc-dodecil mercaptan	125
15.	H) Maleato monobutílico	252

Se preparan 252 partes de maleato monobutílico disolviendo 144 partes de anhídrido maléico en 108 partes de butanol.

PROCEDIMIENTO:

20. Exactamente igual al del ejemplo IX.

CARACTERISTICAS:

	Contenido no volátil	:	52% ± 1,5
	Viscosidad	:	8,5 - 12,5 poises
	Indice de acidez	:	10 - 16
25.	Gravedad específica	:	0,970

EJEMPLO XII -

		<u>Partes en peso</u>
	A) Acrilamida	100
	B) Acrilato 2-etil-hexílico	180
30.	C) Estireno	670



	D) Paraformaldehído (78% activo)	110
	E) Xileno	480
	F) n-Butanol	500
	G) Hidroquinona	0,2
5.	H) Terc-dodecil mercaptan	10
	I) Maleato monobutílico	35

PROCEDIMIENTO:

Igual que en el ejemplo IX.

CARACTERISTICAS:

10.	Contenido no volátil	:	52% ± 1,5
	Viscosidad	:	8,5 - 12,5 poises
	Indice de acidez	:	10 - 16
	Gravedad específica	:	0,970

EJEMPLO XIII -

		<u>Partes en peso</u>
15.	A) Acrilamida	300
	B) Acrilato etílico	4200
	C) Estireno	1288
	D) Paraformaldehído (78% activo)	300
20.	E) Shellsol AB	2100
	F) n-Butanol	2100
	G) Hidroquinona	2
	H) Terc-dodecil mercaptan	22
	I) Acido metacrílico	88

25. PROCEDIMIENTO:

Igual al del ejemplo IX.

CARACTERISTICAS:

30.	Contenido no volátil	:	60% ± 1,5%
	Viscosidad	:	15 - 25 poises
	Indice de acidez	:	8 - 14



EJEMPLO XIV -

		<u>Partes en peso</u>
	A) Acrilamida	570
	B) Acrilato etílico	3900
5.	C) Estireno	1500
	D) Paraformaldehído (78% activo)	600
	E) Shellsol AB	2100
	F) n-butanol	2040
	G) Hidroquinona	2
10.	H) Terc-dodecil mercaptan	90
	I) Maleato monobutílico	59

PROCEDIMIENTO:

Igual al del ejemplo IX.

CARACTERISTICAS:

15.	Contenido no volátil	:	60% $\pm$ 1,5
	Viscosidad	:	15 - 25 poises
	Indice de acidez	:	6 máximo

20. Para ilustrar los efectos de la realización de la reacción de alquilolación con valores de pH inferiores a 6, pero sin adoptar ninguna de las precauciones anteriormente señaladas, se efectuaron dos experimentos, en el primero de los cuales se siguió el procedimiento del ejemplo VI, pero sin ningún otro cambio, reduciéndose el pH de

25. la mezcla de reacción inicial a 2,5-3,0, mientras que en el segundo experimento el procedimiento fué igual al del ejemplo XI, pero reduciéndose la cantidad de butanol, al tiempo que se mantenía igual el volumen, incrementando la cantidad de xileno usada. Como se verá por los siguientes detalles, ambos

30.



experimentos conducen a la producción de un gel o bien tienen por resultado unos productos de elevadísima viscosidad, si no se forma un gel de hecho.

EXPERIMENTO 1 -

	<u>Partes en peso</u>
5.	A) n-butanol 340
	B) Anhídrido maleico 140
	C) Xileno 2470
	D) n-butanol 2200
10.	E) Acrilato etílico 2130
	F) Estireno 1850
	G) Paraformaldehído (78% activo) 730
	H) Hidroquinona 2
	I) Acrilamida 680
15.	J) Terc-dodecil mercaptan 150
	K) Hidroperóxido de cumeno (1:1 en n-butanol) 270

PROCEDIMIENTO:

- 1) Cargar C, D, E, F y G y calentar a 60°C.
20. 2) Verificar que se disuelve el paraformaldehído y ajustar el pH a un valor de 2,5 a 3,0.
- 3) Cargar H e I y calentar a 90°C.
- 4) Verificar el pH y ajustarlo si se requiere a fin de mantenerlo al nivel original.
25. 5) Calentar la mezcla al punto de ebullición aproximadamente a 100°C) y mantener durante 2 horas.
- 6) A lo largo de las dos horas de reacción deberán tomarse muestras de la mezcla y determinarse
30. la presencia de polímero añadiendo un gran exceso



de metanol anhidro.

5. 7) Al cabo de dos horas de reacción o en cualquier momento cuando el ensayo metanólico indica que ha comenzado la formación de polímero, la carga deberá enfriarse a 90°C aproximadamente.

10. 8) Cargar J seguido de A y B. El anhídrido maléico (B) ha sido previamente disuelto en el butanol (A) en un recipiente separado. Esta mezcla corresponde a una solución de maleato monobutílico en butanol normal.

9) Calentar la carga al punto de ebullición y empezar a retirar agua mediante azeotropía.

15. 10) Al cabo de unos minutos al punto de ebullición, deberá añadirse K en pequeños incrementos durante 2 a 3 horas.

20. Se observará que la carga gelifica en algún momento durante la adición de catalizador; como variante, se observará que la viscosidad de la carga es muy elevada en las ocasiones en que aquello no gelifica.

EXPERIMENTO 2 -

	<u>Partes en peso</u>
A) Acrilamida	760
B) Estireno	4200
25. C) Paraformaldehído (78% activo)	830
D) Xileno	4160
E) n-butanol	1040
F) Hidroquinona	2
G) Terc-dodecil mercaptan	125
30. H) Maleato monobutílico	252



Se preparan 252 partes de maleato monobutílico disolviendo 144 partes de anhídrido maléico en 108 partes de butanol.

PROCEDIMIENTO -

5. Exactamente igual al del ejemplo VIII, con la excepción de que las condiciones del pH en la etapa de alquilolación son de 2,5 a 3,0.

CARACTERISTICAS:

10. Esta reacción producirá un gel o una elevadísima viscosidad durante la etapa de catalisis.

15. La resina epóxida a la que se hace referencia bajo la marca comercial registrada "Epikote" es una resina que se produce mediante la reacción de bis-fenol con epiclorhidrina, siendo el bis-fenol pp'-dihidroxi-difenil metano. La caracterización de las resinas "Epikote" por el número 1001, es una indicación del peso molecular de la resina epóxida.

20. Los monómeros etilénicamente insaturados, copolimerizados con la acrilamida, pueden ser cualesquiera de los citados de la patente británica número 826.652, particularmente los ácidos carboxílicos mono-etilénicamente insaturados, preferiblemente ácido metacrílico, que contribuyen a las propiedades adhesivas de las resinas.
25. Otros ácidos carboxílicos que pueden emplearse son: el ácido itacónico y otros ácidos policarboxílicos que contienen un solo enlace doble etilénico, así como los ácidos policarboxílicos parcialmente esterificados, tales como los semiésteres de ácido maléico.
- 30.



- N O T A -

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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España:

5. "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE RESINAS DE POLIACRILLO"; caracterizándose por lo siguiente:
  - 1ª.- Procedimiento para la producción de resinas de poliacrilo, especialmente de resinas poliacríticas, caracterizado porque comprende calentar una mezcla de una acrilamida y uno o más monómeros etilénicamente insaturados con un mono-aldehído alifático inferior, a un pH de 2,5 por lo menos, para efectuar la alquilolación del grupo amino de la acrilamida bajo condiciones tales que se inhiba la polimerización y, seguidamente, realizar una copolimerización entre la acrilamida alquilolada y el citado monómero o monómeros insaturados.
    - 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la acrilamida alquilolada se eterifica, por lo menos parcialmente, antes de la reacción de copolimerización, mediante reacción con un alcohol alifático inferior.
      - 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción de alquilolación se efectúa a un pH comprendido entre 7 y 8.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- 4<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la reacción de alquilolación se efectúa a un pH comprendido entre 2,5 y 6, efectuándose uno o más de los siguientes cambios
5. en comparación con las proporciones de ingredientes usados bajo condiciones alcalinas; la cantidad de aldehído se incrementa de manera que sea superior, en un 100% por lo menos, a la estequiométricamente equivalente a la cantidad de la acrilamida; la cantidad del alcohol alifático se incrementa; la cantidad del agente transferidor de cadenas, tal como un mercaptan, añadida durante la polimerización vinílica se incrementa; la cantidad de la acrilamida y/o comonomeros ácidos se reducen; y el contenido
10. no volátil de la solución polímera final se reduce.
- 15.

- 5<sup>a</sup>.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la concentración de inhibidor de polimerización en la mezcla de reacción inicial se incrementa a
20. una cantidad superior a la estabilizadora.

- 6<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 5<sup>a</sup>, caracterizado porque se añade a la mezcla de reacción inicial una cantidad de inhibidor de polimerización del orden del 0,01 al 0,5% en peso del monómero total.
- 25.

7<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 6<sup>a</sup>, caracterizado porque se añade del 0,025 al 0,04% de inhibidor de polimerización.

- 8<sup>a</sup>.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por-
- 30.



que se añade un iniciador de polimerización a la mezcla de reacción, cuando la reacción de alquilación ha progresado prácticamente hasta su finalización.

5. 9ª.- Procedimiento, según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el iniciador de polimerización se añade a la mezcla de reacción en porciones.

10. 10ª.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se añade un agente transferidor de cadenas a la mezcla de reacción antes de la reacción de copolimerización.

15. 11ª.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el mono-aldehído es formaldehído y el alcohol alifático inferior es butanol.

20. 12ª.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el monómero insaturado es estireno o una mezcla del mismo con acrilato de etilo.

25. 13ª.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la acrilamida y un monómero etilénicamente insaturado, se incorpora en la mezcla de reacción a un ácido carboxílico mono-etilénicamente insaturado.

30. 14ª.- Procedimiento para la producción de resinas de poliacrilo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25 OCT 1966

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

Madrid, 25 OCT. 1966

STYRENE CO-POLYMERS LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
e. s. Firmado: F. Hernández Rota