



Núm. 345.756

345756

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE LUBRIZOL CORPORATION

RESIDENCIA: 29400 Lakeland Boulevard, Box 3057

Euclid Station, Cleveland, Ohio 44117, USA.

ENUNCIADO: "UN METODO PARA PREPARAR PRODUCTOS DE
REACCION DE ACRILAMIDAS N-3-OXOHIDRO-
CARBURO-SUSTITUIDAS"

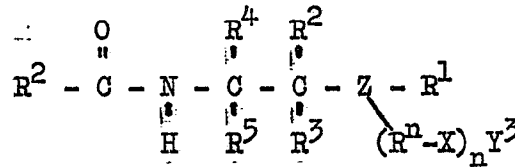
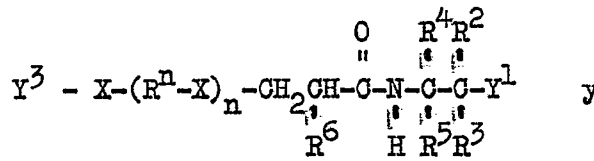
Prioridad: Patente estadounidense n.º 586.391 del 13-10-66

gc.-

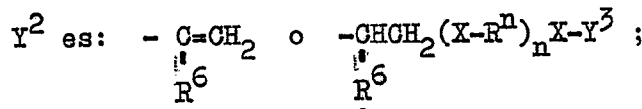
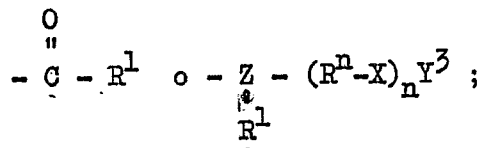
345756 -4



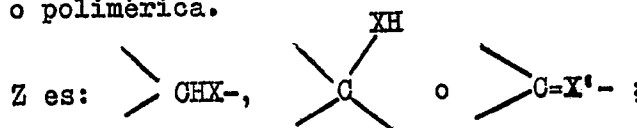
1 Esta invención se refiere a nuevas composiciones -
 de materia y a métodos para su preparación. Más particular
 mente, se refiere a composiciones de materia caracteriza--
 das por la presencia en ellas de por lo menos un producto
 5 de adición o de sustitución de una acrilamida N-3-oxohidro
 carburo-sustituída, dichos productos de adición y de susti
 tución teniendo las fórmulas generales:



15 en donde: cada una de R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ son hidrógeno o
 un radical hidrocarburo; R⁶ es hidrógeno o un radical al-
 quilo inferior; cada una de Rⁿ es individualmente un radi-
 cal divalente que es no reactivo con carbonilo, amida, gru-
 pos olefínicos; y grupos epoxi que contienen hidrógeno ac-
 tivo; X es un átomo de unión o un radical derivado de un -
 20 compuesto de hidrógeno activo H₂X; Y¹ es:



Y³ es hidrógeno o forma Y¹ o Y² una estructura cí-
 clica o polimérica.



10

15

20

25

30

345756



1 Xⁿ es un radical trivalente formado sustrayendo un átomo de hidrógeno de X;

 y n es un entero de 0 a alrededor de 100.

5 En las fórmulas anteriores R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ pueden ser átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo. Los radicales hidrocarburo pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, y el término "hidrocarburo" se pretende que incluye radicales que contienen sustituyentes ejemplificados por éter, éster, nitro, halógeno y similares, con
10 tal de que dichos sustituyentes no estén en cantidades suficientemente grandes para alterar sustancialmente la naturaleza hidrocarburo del radical. El límite superior de la proporción de dichos sustituyentes en el radical es de alrededor de 70% en peso.

15 R⁶ de preferencia es hidrógeno, pero puede ser un radical alquilo inferior. El término "alquilo inferior" incluye radicales saturados que contienen hasta alrededor de 10 átomos de carbono. Si R⁶ es alquilo, de preferencia es metilo.

20 Los radicales Rⁿ son divalentes que no reaccionan con las demás porciones de la molécula bajo las condiciones descritas en esta solicitud. Estos radicales divalentes de preferencia son hidrocarburos, pero también pueden contener sustituyentes tales como los enumerados antes. Alternativamente, pueden contener otros elementos, tales como
25 nitrógeno, fósforo, silicio y similares. Por ejemplo, los radicales Rⁿ pueden derivarse de poliamidas o poliuretano.

30 El radical de unión X se deriva de un compuesto de hidrógeno activo, tal como NH₃, H₂O, RNH₂, RPH₂, PH₃, H₂S, etc. Preferentemente, X contiene por lo menos un átomo de



345756

- 4 OCT 1967

1 hidrógeno activo que puede ser sustraído para dar un radical trivalente X° . En una modalidad preferida X es NH y la unidad (R^n-X) es un radical alquilenamino.

5 Los radicales Y^1 , Y^2 , Y^3 y Z se definen como se indicó, y variarán para cada compuesto individual, de acuerdo con los materiales de partida usados y con el método de preparación. La identidad de estas unidades también depende en cierto grado de la selección, según sea influenciada por la reactividad de los diversos sitios de reacción en -
10 la acrilamida N-3-oxohidrocarburo-sustituída, usada como el material de partida. De tal manera, la combinación de estas unidades puede definir cualesquiera productos de reacción monoméricos discretos, incluyendo productos cíclicos o puede definir una estructura polimérica que contenga
15 un número de dichas unidades monoméricas conectadas como se ejemplificará más completamente en lo que sigue.

El valor del número n también variará de acuerdo con los reactivos que se usen. Cuando los radicales R^n son hidrocarburos, especialmente alquilo, n usualmente será de
20 0 a alrededor de 5 a lo máximo. Si R^n es una poliamida o un radical poliuretano, el valor de n puede ser mucho más elevado, alrededor de 25 a 50, por ejemplo.

Las composiciones de la presente invención son representativas de una serie de productos obtenibles mediante la reacción de numerosos compuestos, principalmente compuestos de hidrógeno activo, con acrilamidas N-3-oxohidrocarburo-sustituídas, que requiere dos de los sitios reactivos de dichas acrilamidas. Estos dos sitios reactivos son la doble ligadura olefínica y el grupo carbonilo cetónico.
25 Al describir estos compuestos y las reacciones que conducen
30

345756



1 a ellos, usualmente se hará referencia en lo sucesivo a la
acrilamida diacetónica como la acrilamida N- β -oxohidrocarbu
ro-sustituída usada; pero debe entenderse que la acrilami-
da diacetónica puede ser sustituida por otros compuestos -
5 de la serie en estas reacciones. (La preparación de las -
acrilamidas N- β -oxohidrocarburo-sustituídas se describen -
en la patente de los Estados Unidos nº. 3.277.056).

La acrilamida diacetónica sufre las reacciones usua
les de la acetona que requiere el grupo carbonilo. Estas -
10 incluyen la adición de cianuro de sodio y bisulfito de so-
dio, la formación de bases de Schiff con aminas, y la reac
ción con diversos reactivos carbonilo, tales como hidroxila
mina y las hidrazinas sustituidas. Estas reacciones se -
ilustran mediante los siguientes ejemplos.

15

EJEMPLO 1

Una solución metanólica de 0,5 mol de acrilamida -
diacetónica y 0,5 mol de hidroxilamina, se prepara y se -
agita durante 15 minutos, con calentamiento moderado. Pre-
cipita un precipitado cristalino de oxima de acrilamida -
20 diacetónica, que se separa por filtración y se seca.

EJEMPLO 2

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto
que se reemplaza la hidroxilamina por una cantidad equimo-
lar de clorhidrato de semicarbazida. El producto es la se-
micarbazona de acrilamida diacetónica.

25

EJEMPLO 3

Se prepara una solución metanólica de 0,5 mol de -
acrilamida diacetónica, y 0,5 mol de bisulfito de sodio se
añade a ella. Se agita la solución durante unos cuantos mi
30 nutos con calentamientos moderados, después de lo cual se



345756

1 forma el precipitado cristalino del producto de adición de
bisulfito de la acrilamida diacetónica. Este se filtra y -
se seca.

EJEMPLO 4

5 Una solución en benceno de cantidades equimolares
de acrilamida diacetónica y n-butilamina, se calienta a re
flujo, separándose el agua de la reacción pr medio de una
trampa de agua. Cuando no se desprende más agua, se evapo-
ra la solución bencénica y se obtiene la base de Schiff de
10 ada de la acrilamida-n-butilamina diacetónica.

También se llevan a cabo otras reacciones; éstas -
incluyen, por ejemplo, la formación de cetales mediante la
reacción con etilenglicol en un medio ácido. Esta reacción
debe llevarse a cabo en un sistema no acuoso para evitar -
15 la hidrólisis de la ligadura amida.

La acrilamida diacetónica también sufre las reac-
ciones típicas que requieren la adición de ligaduras olefí-
nicas activadas. Los compuestos que pueden añadirse inclu-
yen alcoholes, aminas, mercaptanos, derivados de urea, áci-
20 do fosforoditióicos, ácidos fosfínicos, bisulfito de sodio,
sulfuro de sodio y similares. Las ligaduras olefínicas tam-
bién pueden sufrir la denominada "reacción de Michael" -
(adición de compuestos metileno activos en un medio alcali-
no). Sin embargo, debido a la presencia de un grupo carbo-
25 nilo que posiblemente interfiere, la preparación de los -
compuestos de adición de Michael, pueden obtenerse de pre-
ferencia bloqueando primero el grupo carbonilo, v.gr., me-
diante la formación del etilenglicol, e hidrolizando la -
función cetal, después de que se ha formado el producto de
30 adición de Michael.

345756



1 Los siguientes ejemplos son ilustrativos de las reac-
ciones con la ligadura olefínica de la acrilamida diacetónica.

EJEMPLO 5

5 A una solución de 0,25 gramos de sodio en 16 gramos
de metanol, se añaden 68 gramos (0,4 equivalentes) de acri-
lamida diacetónica. Se agita la mezcla a la temperatura am-
biente durante 90 horas, después de lo cual se añaden 0,7 -
g. de ácido acético y se filtra la mezcla. Se destila el --
filtrado y la fracción que hierve entre 120 y 150° a 4,5 --
10 mm. se recoge y se vuelve a destilar. Se obtienen 51 g. -
de producto de adición de metanol y acrilamida diacetónica,
N-(1,1-dimetil-3-oxobutil)-3-metoxipropionamida.

EJEMPLO 6

15 A una mezcla de 4,0 gramos de hidróxido de sodio
y 4,1 g. (0,025 equivalentes) de celulosa de algodón en 30
gramos de agua, se añaden 4,3 gramos, (0,025 equivalentes)
de acrilamida diacetónica. La mezcla se mantiene a 50°C du-
rante una semana, con agitación ocasional, después de lo -
cual se decanta el líquido y las fibras se lavan perfecta-
20 mente con agua, con ácido clorhídrico acuoso al 5% y con -
una segunda porción de agua. Al secar las fibras, se obtie-
ne un producto de adición de celulosa y acrilamida diacetó-
nica que contiene 0,1 % de nitrógeno.

EJEMPLO 7

25 Se prepara una solución de 7,6 gramos (0,2 equiva-
lente) de tiourea en 15 gramos de metanol y una solución -
de 3,7 gramos de ácido clorhídrico concentrado en 10 gramos
de metanol se añade a ella, seguido por una solución de 16,9
gramos (0,1 equivalente) de acrilamida diacetónica en 10 gra-
30 mos de metanol. Se calienta la mezcla a reflujo durante 10



345756

1 minutos y después se separan 15 gramos de metanol mediante
destilación y se reemplazan con 25 gramos de acetona. Se al
macena la mezcla a 0°C durante la noche y los cristales que
se forman se separan por filtración y recristalizan en una
5 mezcla de metanol y acetona. Se obtienen 24,5 g. de cloruro
de S/N-(1,1-dimetil-3-oxobutil)-beta-carboxiamidoetil/7-tiou
ronio, p.f. 146 - 149°C. La estructura se confirma mediante
el siguiente análisis elemental:

% de nitrógeno 14,7 (calculado 14,91).

10 % de azufre 11,96 (calculado 11,38).

EJEMPLO 8

Se añaden 0,02 gramo de sodio a una mezcla de 16,9
gramos (0,1 equivalente) de acrilamida diacetónica y 20,2
gramos (0,1 equivalente) de laurilmercaptano a 75°C. Se ca-
15 lienta la mezcla; se inicia una reacción vigorosa a 100°C.
lo que eleva la temperatura de la mezcla a 130°C. Se mantie
ne la mezcla por encima de 100°C durante 15 minutos y des--
pués se enfría a 50°C y se disuelve en 50 ml. de espíritus
textiles. La solución orgánica se extrae con dos porciones
20 de 25 ml. de agua, y el total del solvente se separa por -
evaporación. Por filtración del material restante y secado
del producto sólido a 50°C/20 mm. durante 5 horas, se obtie
nen 27 gramos de N-dodecil sulfuro de N-(1,1-dimetil-3-oxo-
butil)-beta-carboxiamidoetilo, p.f. 53-56°C. La estructura
25 se confirma mediante el siguiente análisis elemental:

% de nitrógeno 3,69 (calculado 3,77)

% de azufre 8,14 (calculado 8,60)

EJEMPLO 9

Una mezcla de 16,9 gramos (0,1 equivalente) de acri-
30 lamida diacetónica y 21,4 gramos (0,1 equivalente) de ácido



345756

1 isopropilfosforoditióico se agita a la temperatura ambiente.
La temperatura de la mezcla se eleva a 70°C y se mantiene a
70-80°C durante 15 minutos, después de lo cual se enfría la
mezcla a la temperatura ambiente y se disuelve en una mezcla
5 de 60 ml. de espíritus textiles y 30 ml. de benceno. La so-
lución orgánica se extrae con dos porciones de 25 ml. de hi-
dróxido de sodio acuoso al 1% y dos porciones de 25 ml. de -
agua. La fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y el -
solvente se separa a 100°C/20 mm. Se obtienen 26 gramos de -
10 SN-(1,1-dimetil-3-oxobutil)-beta-carboxiamidoetil-7-ditiofosfa
to de O,O'-diisopropilo. La estructura se confirma mediante
el siguiente análisis elemental:

% de nitrógeno 3,65 (calculado 3,65)

% de fósforo 8,22 (calculado 8,08)

15

EJEMPLO 10

A una mezcla de 68 gramos (0,4 equivalente) de acril-
lamida diacetónica y 40 gramos (0,44 equivalente) de t-butil-
mercaptano a 50°C se añaden con agitación 0,1 gramo de so-
dio. La solución se calienta hasta 70°C, después de lo cual
20 se añade una reacción vigorosa que hace que la temperatura
se eleve a 130°C. La mezcla se calienta a una temperatura su-
perior de 100°C durante 15 minutos, después de lo cual se --
evapora el solvente a 100°C/20 mm. El residuo que pesa 97
gramos, se disuelve en 1000 ml. de espíritus textiles y se
25 extrae con tres porciones de 150 ml. de agua. Por reposo, -
se deposita un sólido cristalino blanco de la solución orgá-
nica y se recoge por recristalización en espíritus textiles.
El producto funde a 76 - 78°C y es el terbutilsulfuro de --
N-(1,1-dimetil-3-oxobutil)-beta-carboxiamidoetilo.

30

EJEMPLO 11



345756

1 A una solución de 0,02 gramo de sodio en 0,5 gramo
de metanol se añade una mezcla de 33,8 gramos (0,2 equiva--
lente) de acrilamida diacetónica y 17,0 gramos (0,4 equiva-
lente) de piperidina. La mezcla de reacción se mantiene a -
5 50°C durante una hora después de lo cual se neutraliza el -
catalizador mediante la adición de ácido clorhídrico etanó-
lico y la mezcla de reacción se disuelve en 800 gramos de -
10 agua. Se añade a la solución después de filtración, 50 gra-
mos de cloruro de sodio y la capa acuosa se extrae después
con 6 porciones de 50 gramos de benceno. Los extractos ben-
cénicos combinados se secan sobre sulfato de sodio, se fil-
tran y se evaporan a 60°C/20 mm. El residuo es la N-(1,1-
dimetil-3-oxobutil)-beta-carboxiamidoetil-7-piridina deseada.

EJEMPLO 12

15 Una mezcla de 16,9 gramos (0,1 equivalentes) de -
acrilamina acetónica, 16,0 gramos (0,1 equivalente) de tio-
beta-naftol y 0,05 gramo de metóxido de sodio, se calienta
a 100°C durante dos horas. Después que enfría a la tempera-
tura ambiente, se disuelve en una mezcla de 60 gramos de ben-
20 ceno y 40 gramos de espíritus textiles, y se extrae con dos
porciones de 50 ml. de agua. La fase orgánica se separa y -
se filtra, y se añaden 300 ml. de espíritus textiles al fil-
trado. Se obtiene un líquido viscoso de color café amari-
lento que es el sulfuro de N-(1,1-dimetil-3-oxobutil)-beta-
25 carboxiamidoetil-beta-naftilo deseado. La estructura se con-
firma mediante el siguiente análisis elemental:

% de nitrógeno 4,14 (calculado 4,25)

% de azufre 9,65 (calculado 9,73)

EJEMPLO 13

30 Una mezcla de 16,9 gramos (0,1 equivalente) de acri-



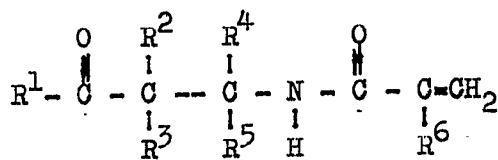
345756

1 lamida diacetónica, 8,7 gramos (0,1 equivalente) de morfolina
 2 na y 0,05 gramo de metóxido de sodio se disuelven en 50°C du
 3 rante 48 horas. Se disuelve la mezcla en 100 ml. de benceno
 4 y se extrae con 10 ml. de agua después de lo cual se evapora
 5 la solución con 60°C/20 mm. y el residuo se extrae con dos
 6 porciones de 150 ml. de espíritus textiles. Por evaporación
 7 del extracto, se obtiene un líquido viscoso de color café -
 8 amarillento claro que es la N- \overline{N} '-(1,1-dimetil-3-oxobutil)-
 9 beta-carboxiamidoetil- $\overline{7}$ -morfolina deseada.

EJEMPLO 14

10 A una mezcla de 16,9 gramos (0,1 equivalente) de -
 11 acrilamida diacetónica y 7,9 gramos (0,1 equivalente) de pi-
 12 ridina se añade una solución de 3,7 gramos (0,1 mol) de áci-
 13 do clorhídrico concentrado en 20 ml. de metanol. La mezcla -
 14 se mantiene a 50°C durante 24 horas, y a continuación se se-
 15 para el metanol a presión reducida. Se obtienen 27 gramos de
 16 un líquido viscoso amarillo que es el cloruro de N \overline{N} '-(1,1-
 17 dimetil-3-oxobutil)-beta-carboxiamidoetil- $\overline{7}$ -piridino deseado.

18 Las composiciones preferidas de esta invención se -
 19 preparan haciendo reaccionar una acrilamida N-3-oxohidrocar-
 20 buro sustituida de la fórmula general:



21 en donde cada una de R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ es individualmente
 22 hidrógeno o un radical hidrocarburo, y R³ es hidrógeno o un
 23 radical alquilo inferior, con un compuesto que contiene ni-
 24 trógeno de la fórmula general H₂N(RⁿNH)_{n-1}R^oNH₂, en donde R^o
 25 y cada Rⁿ son radicales hidrocarburos divalentes o (Rⁿ-NH) y
 26 (R^o-NH) son radicales poliamida divalentes, y n es un entero
 27
 28
 29
 30

345756

28



1 de 1 a alrededor de 100. Se preparan composiciones especial
mente deseadas haciendo reaccionar acrilamida diacetónica,
metacrilamida diacetónica o acrilamida diacetónica, \overline{N} -(1,1-
metil-1,3-difenil-3-oxopropil)-acrilamida⁷ de preferencia -
5 la primera, con compuestos amino tales como:

Poliaminas polialquilénicas (v.gr., etilendiamina,
dietilentriamina, trietilentetramina, etc.)

Fenilendiamina

Metilendianilina

10 Aminoetilpiperazina

Diaminodifenilsulfona

Dicianodiamida

Versamidas (poliamidas terminadas en amina, de pe
so molecular bajo)

15 1-amino-1-metil-4-(2-amino-2-propil)-ciclohexano.

La reacción puede llevarse a cabo a una temperatu-
ra de alrededor de 25 a 150°C. La proporción ponderal equi-
valente de la acrilamida al compuesto amida debe ser menor
de 1; la proporción adecuada más baja puede expresarse median
20 te la fórmula $\frac{a}{a+1}$ en donde a es un entero alrededor de 100.
Así, $\frac{a}{b}$ equivalentes de la acrilamida se hacen reaccionar con
por lo menos $\frac{a+1}{b}$ equivalente de la poliamina, b siendo tam
bién un entero de 1 a alrededor de 100. Los términos "equiva
lentes" y "peso equivalente" se refieren al peso molecular
25 del compuesto dividido por el número de sitios reactivos en
él; para este propósito la acrilamida diacetónica se conside
ra que tiene un peso equivalente igual a su peso molecular,
mientras que para que una poliamina, el peso equivalente es
el peso molecular dividido por el número de grupos amino en
30 la molécula. Para una poliamina terminada en amina, el peso



345756

1 equivalente es tomado como la mitad del peso molecular.

Son de particular interés, especialmente como agentes curadores epoxi, los productos de reacción de un equivalente de acrilamida diacetónica con alrededor de 3 a 10 equivalentes (1-2 moles) de dietilentriamina.

La reacción entre acrilamida diacetónica y el compuesto amino se efectúa calentando meramente una mezcla de los dos reactivos, de preferencia a alrededor de 45-100°C. Ordinariamente, no se necesita solvente para la reacción, pero solventes o diluyentes tales como alcoholes, cetonas, ésteres, hidrocarburos aromáticos, o alifáticos o similares, pueden usarse algunas veces. Para los propósitos de la invención, ordinariamente no es necesario purificar las composiciones así obtenidas, pero algunas veces puede efectuarse la purificación mediante recristalización destilación o similares.

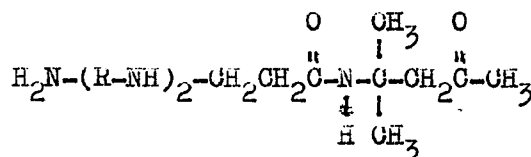
La estructura molecular precisa de las composiciones preparadas mediante el método antes descrito no se conoce. Probablemente son mezclas complejas de compuestos del tipo de la base Schiff y compuestos que resultan de la adición de la amina a través de la doble ligadura acrilamida. Hay evidencias de que la base Schiff se forma rápidamente y casi exclusivamente en los primeros minutos, y que la adición a través de la doble ligadura, (según se evidencia mediante un incremento de viscosidad) ocurre lentamente durante el almacenamiento. De tal manera los compuestos siguientes (en donde R es un radical hidrocarburo divalente) son ejemplares de los formados mediante la reacción de la acrilamida diacetónica con una dialquilentriamina

345756

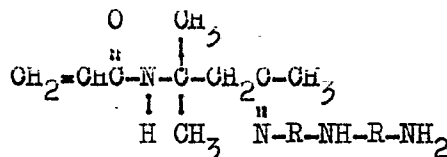
28 NOV 1968



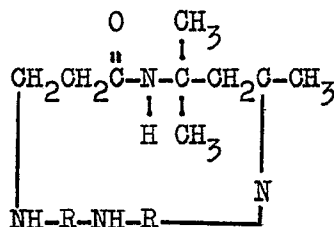
1



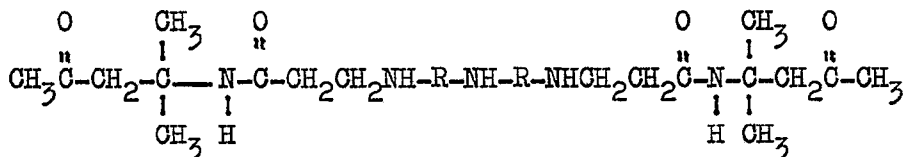
5



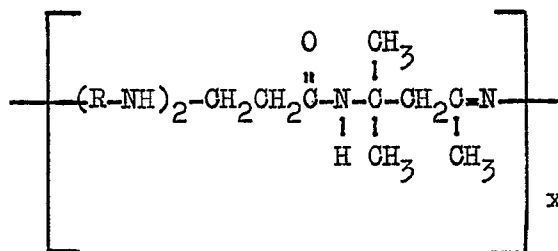
10



15



20



25

Otros compuestos, tales como los formados uniendo dos residuos de acrilamida diacetónica mediante una mitad por
 25 liamida a través del grupo carbonilo, o a través del grupo
 carbonilo de uno de dichos residuo y la ligadura olefínica
 del otro, también son posible. Además, si la ligadura acrí-
 lamida-amino es a través de la unión olefínica, no necesita
 30 ser necesariamente mediante conexión con el grupo amino ter



345756

1 minal de la cadena; por ejemplo, cuando la amina es una poli-
liamina polietilénica, puede unirse a través de uno de los
radicales amino (aunque es evidente que los grupos amina pri-
maria están involucrados principalmente).

5 Los compuestos similares a los ejemplificados antes
excepto que cada uno de los radicales R-NH se reemplaza por
uno o más radicales R-C-NH, se forma cuando la poliamina se
reemplaza mediante una poliamida terminada en amina en la -
reacción.

10 La preparación de composiciones que contienen nitró-
geno de la presente invención se ilustran mediante los si-
guientes ejemplos.

EJEMPLO 15

15 Se calientan 169 g. (1,0 equivalente) de acrilamida
diacetónica a 66°C bajo nitrógeno, con agitación y se añaden
a gotas 51,5 gramos (1,5 equivalentes) de dietilentriamina.
La mezcla de reacción se calienta a 77°C durante una hora y
se enfría. Se obtiene un producto de reacción de la poliami-
da con la acrilamida diacetónica.

20 EJEMPLO 16

Se repite el procedimiento del ejemplo 15, excepto
que se usan 103 gramos (3,0 equivalentes) de dietilentriami-
na.

EJEMPLO 17

25 Se repite el procedimiento del ejemplo 15, excepto
que se usan 84,5 gramos (0,5 equivalente) de acrilamida dia-
cetónica y 103,17 gramos (3 equivalentes) de dietilentriami-
na.

EJEMPLO 18

30 A una solución de 154 gramos (0,91 mol) de acrilami



1 da diacetónica en 37 gramos de xileno, se añaden 500 gramos
(1,82 equivalentes) de Versamid 125, una poliamida líquida
terminada en amina, de peso molecular bajo. La mezcla se ca
lienta a 72°C durante una hora bajo nitrógeno con agitación,
5 y después se enfría a la temperatura ambiente. El producto
es un condensado 1:2 de la poliamida con acrilamida diacetó
nica. Este producto se mezcla con 30 gramos de butanol.

EJEMPLO 19

10 Se repite el procedimiento del ejemplo 18, excepto
que se usan 77,25 gramos (0,46 equivalente) de acrilamida -
diacetónica, 310,5 gramos de xileno y 30,85 gramos de buta-
nol.

EJEMPLO 20

15 Se repite el procedimiento del ejemplo 15, excepto
que la dietilentriamina se reemplaza por 2,0 equivalentes -
de etilendiamina.

EJEMPLO 21

20 Se repite el procedimiento del ejemplo 15, usando
1,0 equivalentes de metilacrilamida diacetónica y 3,0 equi-
valentes de dietilentriamina.

EJEMPLO 22

25 Se repite el procedimiento del ejemplo 15, usando
1,0 equivalentes de acrilamida diacetofenónica y 3,0 equiva-
lentes de dietilentriamina.

EJEMPLO 23

30 Se repite el procedimiento del ejemplo 15, usando
3,0 equivalentes de acrilamida diacetónica y 5,0 equivalen-
tes tetraetilenpentamina.

EJEMPLO 24

Se repite el procedimiento del ejemplo 15, excepto

345756



1 que la dietilentriamina se reemplaza por 1,5 equivalentes
de fenilendiamina.

EJEMPLO 25

5 Se repite el procedimiento del ejemplo 15, excepto
que la dietilentriamina se reemplaza por 1,5 equivalentes
de aminoetilpiperazina.

EJEMPLO 26

10 Se repite el procedimiento del ejemplo 15, excepto
que la dietilentriamina se reemplaza por 1,5 equivalentes
de diaminodifenilsulfona.

EJEMPLO 27

Se repite el procedimiento del ejemplo 15, excepto
que la dietilentriamina se reemplaza por 1,5 equivalentes
de diciano diamida.

15 Las composiciones de esta invención, especialmente
las que contienen grupos amina o mercaptano, sirven como -
agentes curadores excelentes para las resinas epoxi. En par-
ticular, estas composiciones dan a las resinas curadas con
ellas estabilidad incrementada a la luz y a los rayos ultra-
20 violeta. También mejoran la resistencia de las pinturas epo-
xi a la desintegración en polvo, a la fisuración y similares.

Una de las ventajas de las composiciones de esta in-
vención de su baja toxicidad y su tendencia disminuida a --
irritar la piel y los ojos, en comparación con las poliami-
25 nas y poliamidas usadas normalmente para curar las resinas
epoxi. Debido a estas propiedades, dichas composiciones son
inocuas en su manejo y mucho más conveniente de usarse que
los agentes curadores más tóxicos o irritantes. El siguien-
te cuadro contiene los datos de toxicidad a irritación, y -
30 la clasificación de sus resultados de acuerdo con la Ley Fe

345756



1 deral de Etiquetado para Sustancias Peligrosas. La cifra da
 da como "Toxicidad DL-50" es la relativa al peso de la com-
 posición, en gramos por kilogramo de peso del cuerpo, nece-
 sario para matar 50% de los animales de prueba. Las cifras
 5 de irritación de la piel y los ojos son aproximadamente pro-
 porcionales al grado de irritación; es decir, cuanto mayor
 sea la cifra, mayor será la irritación.

<u>Composición</u>	<u>Toxicidad- DL-50</u>	<u>Irritación de la piel</u>	<u>Irritación de los ojos</u>		
			<u>24hr.</u>	<u>48hr.</u>	<u>72 hr.</u>
Producto del	5-10	0	2,0	1,7	0
10 Ejemplo 15	No tóxico	No irritante	No irritante	No irritante	
Producto del	5-10	0	2,0	1,3	1,3
Ejemplo 16	No tóxico	No irritante	No irritante	No irritante	
Producto del	2-5	0	5,7	1,7	0
Ejemplo 17	Tóxico	No irritante	No irritante	No irritante	
15 Dietilentría	1-2	8,0	No comparada;		
mina	Tóxico	Corrosivo	los ojos se dañan seve- ramente		
Versamida	125 20	0,08	32,0	23,7	15,7
	No tóxico	No irritante	Irritante		
Acrilamida -	2-5	0	0	0	0
diacetónica	Tóxico	No irritante	No irritante	No irritante	

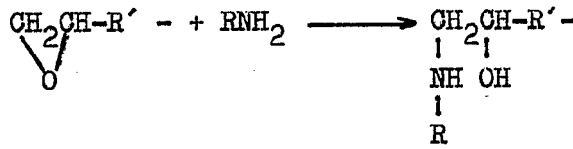
20 Se verá de este cuadro que las composiciones de es-
 ta invención son uniformemente bajas en sus propiedades de
 toxicidad e irriantes, a pesar del hecho de que tanto la --
 amina como la acrilamida diacetónica usadas en su prepara--
 ción son más tóxicas o más irritantes.

25 La secuencia de reacción mediante la cual se efectúa
 la curación de las resinas epoxi varía de acuerdo con si -
 el agente de curación comprende grupos amina primaria, se--
 cundaria o terciaria. Cuando los grupos amina son primarios
 se cree que la amina misma se incorpora a la molécula a tra-
 30 vés de una reacción de entrelazamiento mediante la cual dos
 grupos epoxi terminales reaccionan con la lámina, de la si-

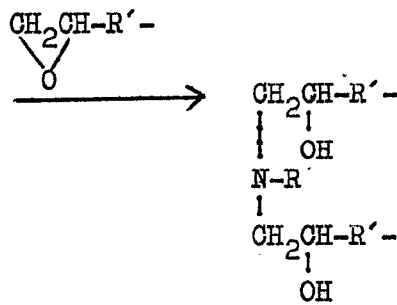
345756



1 siguiente manera:



5



10

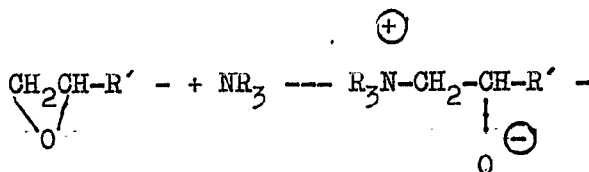
El mismo tipo de reacción puede requerirse cuando el agente de curación contiene dos grupos amina, cualquiera de los cuales o ambos son secundarios; una especie de entrelazamiento puede comprender entonces los dos grupos amina con el radical de enlazamiento, en lugar de con un grupo amina solo.

15

Quando el agente de curación es una amina terciaria, el mecanismo de reacción de entrelazamiento se cree que requiere la formación de una sal con un grupo epoxi, la que a su vez reacciona con un segundo grupo epoxi para formar una unión de oxígeno directa entre los dos. A continuación puede proceder la reacción para formar una estructura similar a una rejilla, como se indica en el siguiente esquema de reacción.

20

25



30



345756

1 por 100 partes de resina para la amina y de alrededor a 25
a 40 partes por 100 partes de resina para la poliamida). -
Aproximadamente de 10 a 50 partes por 100 partes de resina
de la composición de esta invención proporcionarán los re-
5 sultados deseados en la mayoría de los casos.

La mejora en las propiedades de las resinas epoxi
curadas con las composiciones de esta invención, se muestra -
mediante la siguiente serie de pruebas en las cuales se re--
visten tableros de aluminio con composiciones de pintura epo
10 xi después se someten a condiciones severas de luz y ambien-
te. Las dos composiciones de pintura usadas en esta prueba -
están constituidas de la siguiente manera:

Pintura A

	Dióxido de Titanio	500 partes en peso
15	Resina epoxi de - Bisfenol A-epicloro hidrina	500 partes en peso
	Metilisobutilcetona	167 partes en peso
	Xileno	167 partes en peso
20	Eter monoetílico de Etilenglicol	166 partes en peso

Pintura B

	Dióxido de titanio	809 partes en peso
	Resina epoxi de Bisfenol A-epicloro hidrina	900 partes en peso
25	Metilisobutilcetona	450 partes en peso
	Xileno	450 partes en peso

En la primera serie de pruebas, 100 partes en peso
de la pintura A se combinan con una cantidad de producto de
30 reacción de acrilamida diacetónica-dietilentriamina suficien

345756



1 les, uno conteniendo una mezcla de xileno-n-butanol de la
poliamida, y la otra conteniendo una mezcla similar a la -
mezcla física de la poliamida y la acrilamida diacetónica
en las cantidades usadas en el ejemplo 18.

5 Los resultados de esta prueba se dan en el Cuadro I
(en la columna "brillo", la cantidad de brillo se incremen-
ta con las lecturas superiores; bajo "amarilleamiento" las
lecturas superiores indican un grado mayor de amarilleamien-
to.)

10 Los resultados de estas pruebas muestran que las --
composiciones de esta invención son superiores a las aminas
sin reaccimar y a las poliamidas como agentes de curación -
para las pinturas epoxi, ya que disminuye la decoloración -
de las pinturas preparadas a partir de tales resinas y ade-
15 más disminuyen la cantidad de desintegración en polvo, agrie-
tamiento y fisuración, que sufren las superficies pintadas
después de una exposición prolongada a luz severa y condicio-
nes atmosféricas.

20 Las resinas epoxi curadas con la composición de es-
ta invención pueden usarse también como aditivos, en aplica-
ciones de moldeo y para impregnar esterillas de fibra de vi-
drio y similares. Para este último propósito, la esterilla
se impregna generalmente con la resina no curada y después
se añade el agente de curación. Los productos tienen dureza
25 excelente, resistencia al impacto y resistencia a la tensión
excelentes, además de las propiedades mejoradas descritas -
antes.

30 Se cree que las ventajas de los agentes de curación
de esta invención se derivan de una reacción que se efectúa
cuando el agente de curación reacciona con la resina. Apa--

345756



1 rentemente, el agente de curación se hidroliza mediante pe-
queñas cantidades de agua presentes en la masa de reacción
y se disocia hacia la amida o poliamida y acrilamida diacetó
nica. La primera es el ingrediente activo de curación, y la
5 última sirve como un estabilizador contra la luz y además -
añade resistencia a la resina mediante homopolimerización o
entrelazamiento. Sin embargo, la invención no está limitada
por esta ni otra teoría o mecanismo de reacción propuesto.

Las composiciones de amina de la presente invención
10 también son útiles como formadores de sal con ácidos orgáni-
cos. De tal manera, pueden usarse en la purificación de com-
puestos fisiológicamente activos, tales como ácido penicilá-
nico.

15

-

-

-

-

-

20

-

-

-

-

25

-

-

-

-

30

-

345756

345756

CUADRO I

Brillo

Fórmula de Pintura	Agente de Curación Identidad	Cantidad, partes por 100 partes de resina	Prueba Horas	Fade-O-Mater	Exposición al exterior	Amarilleamiento	Observaciones
A	Dietilentriamina	6,0	0 500 1200	60-65 18-23 8-10	60-65 18-21 ---	0,0458 0,279	Desintegración severa
A	Producto del Ejemplo 15	25,7	0 500 1200	92-94 82-85 38-40	92-94 94-96 ---	0,0234 0,227	Sin desintegración
A	Producto del Ejemplo 14	15,8	0 500 1200	90-92 80-83 45-40	90-92 87-92 ---	0,0346 0,252	Sin desintegración
A	Producto del Ejemplo 17	10,9	0 500 1200	89-92 80-82 20-22	89-92 87-92 ---	0,0575	Sin desintegración
B	Poliamida	30,0	0 500 1200	99-100 82-83 19-22	99-100 92-93 ---	0,0802 0,352	Agrietamiento y fisuración
B	Poliamida + acrilamida diacetónica	43,2	0 500 1200	100 83-85 35-37	100 91-93 ---	0,0495 0,302	Agrietamiento y fisuración
B	Producto del Ejemplo 18	43,2	0 500 1200	100 94-98 42-45	100 97-100 ---	0,0242 0,275	Sin fisura
B	Producto del Ejemplo 19	34,6	0 500 1200	100 94-98 33-35	100 100 ---	0,0576 0,275	Sin fisura

1

5

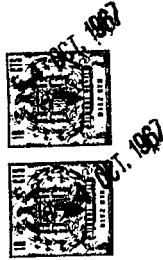
10

15

20

25

30



345756

GUADRO I

1

				<u>Bri</u>	
5	<u>Fórmula</u> <u>ción de</u> <u>Pintura</u>	<u>Agente de Curación</u> <u>Identidad</u>	<u>Cantidad,</u> <u>partes -</u> <u>por 100 -</u> <u>partes de</u> <u>resina</u>	<u>Prueba</u> <u>Horas</u>	<u>Fade-0-</u> <u>Mater</u>
	A	Dietilentriamina	6,0	0 500 1200	60-65 18-23 8-10
	A	Producto del Ejemplo 15	25,7	0 500 1200	92-94 82-85 38-40
10	A	Producto del Ejemplo 14	15,8	0 500 1200	90-92 80-83 45-40
	A	Producto del Ejemplo 17	10,9	0 500 1200	89-92 80-82 20-22
15	B	Poliamida	30,0	0 500 1200	99-100 82-83 19-22
	B	Poliamida + acrilamida diacetónica	43,2	0 500 1200	100 83-85 35-37
	B	Producto del Ejemplo 18	43,2	0 500 1200	100 94-98 42-45
20	B	Producto del Ejemplo 19	34,6	0 500 1200	100 94-98 33-35

25

30

45756

345756



CUADRO I

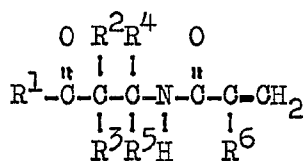
Brillo

<u>Cantidad, partes - por 100 - partes de resina</u>	<u>Prueba Horas</u>	<u>Fade-O-Mater</u>	<u>Exposi-ción al exterior</u>	<u>Amarillea-miento</u>	<u>Observaciones</u>
6,0	0 500 1200	60-65 18-23 8-10	60-65 18-21 ---	--- 0,0458 0,279	Desintegración severa
15 25,7	0 500 1200	92-94 82-85 38-40	92-94 94-96 ---	--- 0,0234 0,227	Sin desintegración
14 15,8	0 500 1200	90-92 80-83 45-40	90-92 87-92 ---	--- 0,0346 0,252	Sin desintegración
17 10,9	0 500 1200	89-92 80-82 20-22	89-92 87-92 ---	--- 0,0575 ---	Sin desintegración
30,0	0 500 1200	99-100 82-83 19-22	99-100 92-93 ---	--- 0,0802 0,352	Agrietamiento y fisuración
da 43,2	0 500 1200	100 83-85 35-37	100 91-93 ---	--- 0,0495 0,302	Agrietamiento y fisuración
lo 18 43,2	0 500 1200	100 94-98 42-45	100 97-100 ---	--- 0,0242 0,275	Sin fisura
o 19 34,6	0 500 1200	100 94-98 33-35	100 100 ---	--- 0,0376 0,275	Sin fisura

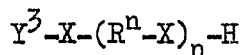
345756

20 NOV 1966

1 X'es un radical trivalente formado sustrayendo un
 átomo de hidrógeno de X;
 y n es un entero de 0 a aproximadamente 100; caracterizán-
 dose dicho método porque comprende hacer reaccionar una --
 5 acrilamida N- β -oxohidrocarburo sustituida de la fórmula:



10 con un compuesto de hidrógeno activo de la fórmula:

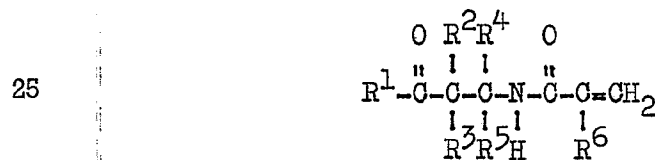


15 2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1 -
 en el cual R¹, R⁴ y R⁵ son metilo y R², R³ y R⁶ son hidróge-
 no.

3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2 -
 en el cual cada Rⁿ es un radical de alquilenos.

20 4.- Un método para preparar productos de reacción
 de acrilamidas N- β -oxohidrocarburo-sustituidas, caracteriza-
 do porque comprende hacer reaccionar, a una temperatura de
 aproximadamente 25-150°C,;

(A) $\frac{a}{b}$ equivalentes de una acrilamida N- β -oxohidro-
 carburo sustituida de la fórmula general:



30 en donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ es individualmente
 hidrógeno ó un radical de hidrocarburo; R⁶ es hidrógeno ó -
 un radical alquilo inferior; y a y b son enteros de 1 a apro-
 ximadamente 100; con

345756

28



1 (B) por lo menos aproximadamente $\frac{a + 1}{b}$ equi-
valentes de un compuesto que contiene nitrógeno de la fórmu
la general $H_2N(R^N NH)_{n-1}R^O NH_2$, donde R^O y cada R^N son radica
5 les de hidrocarburo divalentes ó (R^N-NH) y (R^O-NH) son radi
cales de poliamida divalentes, y n es un entero de 1 a apro
ximadamente 100.

5.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4,
en el que el componente A es una acrilamida N-(1,1-dimetil-
3-oxobutilo).

10 6.- Un método según la reivindicación 5 en el que
el componente B es una poliamina polialquilénica.

7.- Un método según la reivindicación 6 en el que
el componente B es una triamina dietilénica.

15 8.- Un método según la reivindicación 7 en el que
la proporción equivalente en peso de A a B es entre aproxi
madamente 1:3 y 1:6.

9.- Se reivindica por último, como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN METODO PARA PREPARAR PRODUCTOS DE REACCION DE ACRILAMI-
20 DAS N-3-OXOHIDROCARBURO-SUSTITUIDAS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria que consta de veintiocho páginas mecanogra
fiadas.

Madrid, 4 de octubre de 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30