

BR3791

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 26 380.

SECCION	
CLASIFICACION	2008
MARCLASZ	f

383791

19

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS QUE LLEVAN GRUPOS BETAINICOS CONTENIENDO ATOMOS DE AZUFRE.

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen,
República Federal Alemana.

Ya se conoce desde hace tiempo, por ejemplo, por la patente alemana 744 318 que se pueden obtener dispersiones acuosas estables de polimeros de monómeros olefinicamente insaturados, si reducidas cantidades de ácido vinilsulfónico se polimerizan junto con otros

5.

383791

- 2 -



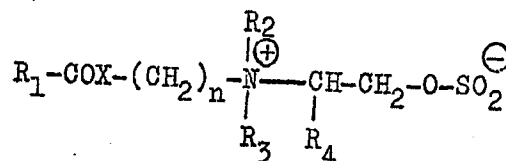
monómeros olefínicamente insaturados, insolubles en agua. Las dispersiones acuosas de polímero, obtenidas de esta manera, tienen una viscosidad relativamente alta que depende en gran escala del pH.

5. Por la publicación de solicitud de patente alemana DAS 1 207 630 se conoce el obtener copolímeros acuosolubles de la acrilamida copolimerizando acrilamida en solución acuosa con sulfobetainas que llevan un doble enlace C-C copolimerizable. Si según este procedimiento conocido se quiere polimerizar, sin embargo, a una temperatura relativamente baja, entonces es necesaria la adición de agentes de reducción.
10. Finalmente se conoce por la patente alemana 1 205 699 el obtener dispersiones acuosas de copolímeros del etileno polimerizando etileno en medio acuoso a pH entre 5 y 9 a presiones por encima de 100 atmósferas de sobrepresión en presencia de catalizadores acuosolubles, formadores de radicales libres y en mezcla con una amina que contiene como mínimo un doble enlace C-C polimerizable,
15. o bien su sal o producto de cuaternización, debiéndose en contrar la cantidad de este comonómero entre un 0,1 y un 10% en peso. Como comonómeros entran en consideración en este procedimiento conocido, entre otros, las sulfobetainas y sulfatobetainas olefínicamente insaturadas. También
20. en este procedimiento conocido se deben agregar, al polimerizar a temperaturas relativamente bajas, adicionalmente a los compuestos peroxídicos, agentes de reducción.
25. Se ha descubierto ahora que se pueden obtener ventajosamente polímeros, que llevan grupos betáinicos conteniendo átomos de azufre, por polimerización de monómeros
- 30.



- olefínicamente insaturados, que llevan grupos betaínicos conteniendo azufre, en caso dado en presencia de catalizadores de polimerización y/o diluyentes indiferentes y/u otros monómeros olefínicamente insaturados, si como monómeros que llevan grupos betaínicos, que contienen átomos de azufre, se emplean sulfito-betaínas olefínicamente insaturados.

5. Las sulfito-betaínas olefínicamente insaturadas son nuevas. Se pueden obtener, por ejemplo, en analogía al procedimiento de la patente alemana 1 150 095 por reacción de cantidades equimolares de anhídrido sulfuroso y óxidos alquilénicos sobre aminas que llevan un resto olefínicamente insaturado, por ejemplo, un resto hidrocarburo olefínicamente insaturado, tal como un grupo alílico, un resto vinilbencílico o un resto fenilo sustituido por un grupo vinilo, o preferentemente un resto alquilo sustituido que como sustituyente lleva un resto que contiene un doble enlace C=C activado en posición α por un grupo -COO-, -CONH- ó -CON- ó -CO-. De especial interés para el nuevo procedimiento de polimerización son las sulfito-betaínas de fórmula general



en la que X significa un átomo de oxígeno o un grupo NH, el resto R_1 significa un grupo vinilo, en caso dado sustituido, los restos R_2 y R_3 significan restos alquilo,

383791

- 4 -



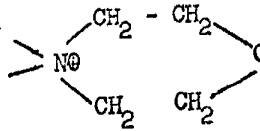
- el resto R_4 significa un átomo de hidrógeno y un resto alquilo inferior, en caso dado sustituido por átomos de halógeno, grupos carbonamida, grupos epoxi o restos fenilo, o resto alqueno preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, y n representa un número entero de 1 a 18. Entran también en consideración aquellas sulfito-betainas de esta fórmula general en la que R_2 y R_3 son miembros comunes de un anillo heterocíclico que, en caso dado, contiene ulteriores heteroátomos, especialmente un átomo de oxígeno o un radical $>NCH_3$ o un radical $>NH$. El resto R_1-COX se deriva preferentemente de ácidos mono- o dicarboxílicos olefínicamente insaturados conteniendo 3 a 5 átomos de carbono, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maléico, el ácido itacoico o el ácido fumárico.
- 5.
- 10.
- 15.

- El sustituyente n es preferentemente un número entero de 2 a 8, especialmente de 2 a 4. Sulfito-betainas bien adecuadas se derivan, por ejemplo, de los ésteres del ácido acrílico, metacrílico, maléico y fumárico de la N,N' -dimetil- β -hidroxi-etil-amina, de la N,N -dietil- β -hidroxi-etil-amina, de la N,N -dimetil- γ -hidroxi-propil-amina o de las amidas de los ácidos de la clase mencionada y la N,N -dimetil- γ -aminopropil-amina. Ejemplos de estos son el N,N -dimetil-amino-etil- β -metacrilato, la N,N -dimetil- $(\gamma$ -acrilamido)-propilamina.
- 20.
- 25.

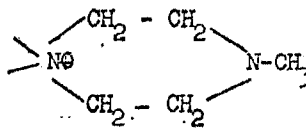
- De las sulfito-betainas de fórmula (1) se da preferencia a aquellas en las cuales en esta fórmula general X significa $-O-$ ó $-NH$, R_1 significa $-CH=CH_2$ ó $-C(=CH_2)-CH_3$, R_2 y R_3 significan radicales de alquilo, de cadena recta y/o ramificada conteniendo 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo
- 30.




plo un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo o terc.butilo, o junto con el átomo de nitrógeno amónico, significan

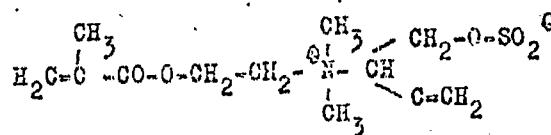
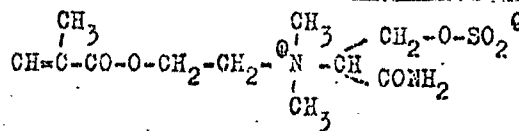
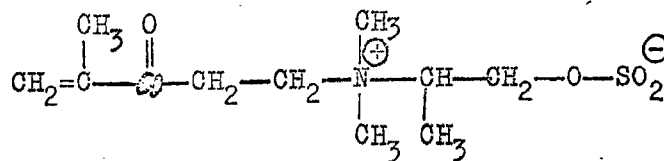
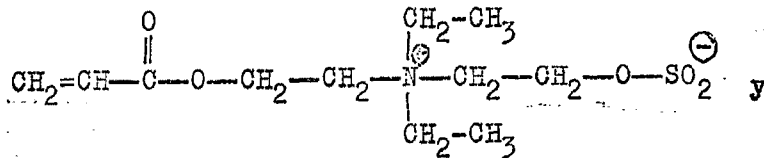
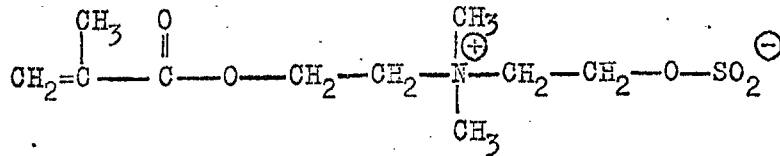


6



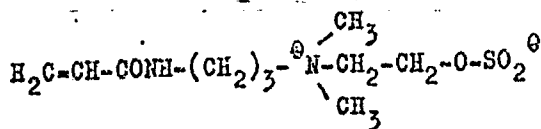
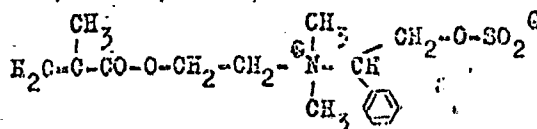
5. (es decir, R_2 y R_3 pueden significar juntos también un resto $O-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2$, R_4 significa $\text{H}-$, CH_3- , $\text{CH}_2=\text{CH}-$,  6 $-\text{CONH}_2$ y n representa 1 a 4.

Ejemplos de ello son

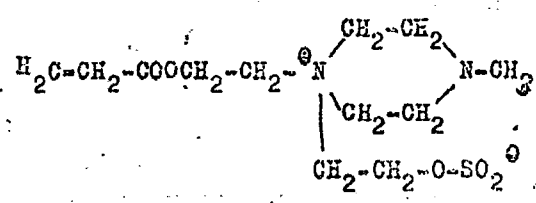
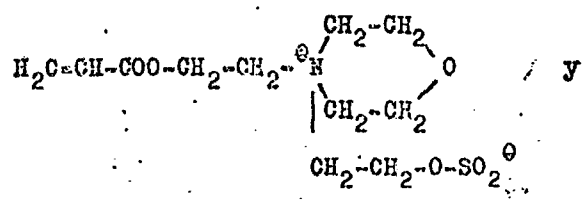
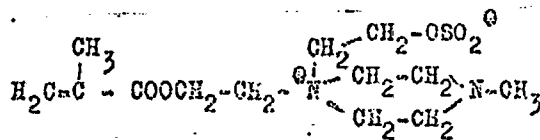


383791

- 6 -



además



- Las sulfito-betainas olefinicamente insaturadas se pueden polimerizar por ejemplo, en sustancia a temperatura ambiente o temperatura más elevada, especialmente a temperaturas entre
5. -15 y + 150°C. Aquí se puede iniciar la polimerización, por ejemplo, por irradiación ionizante o luz ultravioleta o mediante los catalizadores formadores de radicales usuales. Las sulfito-betainas pueden emplearse también en reducidas proporciones en la polimerización en sustancia de otros monómeros,
 10. por ejemplo, en la polimerización en sustancia de estireno o de metacrilato de metilo bajo las condiciones por



- lo demás usuales. Ventajosamente se pueden polimerizar las sulfito-betaínas olefinicamente insaturadas por si solas o en mezcla con otros monómeros olefinicamente insaturados en presencia de diluyentes indiferentes y, preferentemente, bajo adición de los iniciadores formadores de radicales usuales, especialmente en sistemas acuosos, por ejemplo, en solución acuosa, en emulsión o en suspensión. Aquí se trabaja por lo general a temperaturas entre unos -5 y $+150^{\circ}\text{C}$, en la mayoría de los casos entre 0 y 120°C , preferentemente a temperaturas de 20 a 95°C .
5. Como iniciadores o bien catalizadores de polimerización formadores de radicales se pueden emplear las sustancias para ello usuales, por ejemplo, los compuestos peroxídicos acuosolubles, tales como peróxido de hidrógeno, el persulfato potásico, sódico y amónico, los perboratos y los compuestos azoicos usuales que se descomponen fácilmente en radicales, tales como el nitrilo azodiisobutírico y la diamida azodiisobutírico, o también, especialmente para la polimerización en suspensión, los compuestos peroxídicos insolubles o de difícil solubilidad en agua, tales como el peróxido benzoílico, el hidroperóxido cumólico y el peróxido acetílico así como, en caso dado, las mezclas de los catalizadores de la clase mencionada. Los catalizadores de polimerización formadores de radicales libres de la clase mencionada se pueden emplear en las cantidades usuales, en la mayoría de los casos en cantidades de $0,1$ a 5 , especialmente de $0,2$ a $1,5\%$ en peso, referido a la totalidad de los monómeros.
10. Otros monómeros olefinicamente insaturados interesantes para la polimerización en mezcla con las sulfito-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

383791

- 8 -



5. -betainas olefínicamente insaturados son especialmente los ácidos mono- y/o dicarboxílicos, α, β -olefínicamente, es decir, monocolefínicamente insaturados, preferentemente con 3 a 5 átomos de carbono, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maléico, el ácido itacónico, el ácido fumárico y el ácido crotónico y/o sus amidas, en caso dado sustituidas, por grupos N-metilólicos, tales como la acrilamida, metacrilamida, diamida fumárica, amida itacónica, N-metilol-acril- y/o -metacrilamida.
10. La proporción de sulfito-betainas olefínicamente insaturadas asciende por lo general a un 0,1 a un 99,5% en peso referido a la cantidad total de los monómeros acuosolubles y para la copolimerización en solución acuosa de los comonómeros se da preferencia al ácido acrílico y a la acrilamida.
- 15.

- En la polimerización en suspensión y emulsión de las sulfito-betainas olefínicamente insaturadas se emplean por lo general cantidades predominantes de otros monómeros olefínicamente insaturados que son insolubles en agua, tales como los 1,3-dienos que contienen 4 a 5 átomos de carbono, por ejemplo, el butadieno, el isopreno y el cloropreno, las monocolefinas, tales como especialmente el etileno, los ésteres de ácidos mono- y/o dicarboxílicos, -olefínicamente insaturados, que en la mayoría de los casos contienen de 3 a 5 átomos de carbono, tales como especialmente los ésteres del ácido acrílico, del ácido metacrílico y del ácido maléico con alcoholes que contienen 1 a 20, especialmente 1 a 8, preferentemente 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, el acrilato y metacri-
- 20
- 25.



- lato de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, terc.butilo, 2-etil-hexilo, laurilo y estearilo, los ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados conteniendo preferentemente 3 a 18 átomos de carbono, tales como, especialmente, el acetato de
5. vinilo, el propionato de vinilo, el n-butirato de vinilo, el laurato de vinilo y el estearato de vinilo, los compuestos monovinilaromáticos, tales como especialmente los haluros de estireno, vinilo y/o vinilideno, tales como especialmente el cloruro de vinilo y el cloruro de vinilideno,
10. los nitrilos de ácidos mono- y dicarboxílicos α, β -olefinicamente insaturados, tales como especialmente el acrilnitrilo, además los viniléteres y las vinilcetonas, tales como el isobutiléter de vinilo y la acetona vinilética.
- 15.

- La proporción de tales monómeros se encuentra, en la polimerización en emulsión con las sulfito-betainas en la mayoría de los casos entre un 80 y 99,99, preferentemente entre 85 y 99,45 % en peso, referido a la totalidad de los monómeros. En la polimerización en suspensión, que ante todo entra en consideración para la polimerización del cloruro de vinilo y el estireno, se encuentra la proporción de tales otros monómeros en la mayoría de los casos entre un 87 y 99,5 % en peso, referido a la
20. cantidad total de monómeros. En la así llamada polimerización de precipitación del acrilnitrilo, en la cual el acrilnitrilo se polimeriza en un líquido indiferente en el cual es soluble, por ejemplo, en un alcohol inferior, tal como metanol, en el cual no son solubles los polímeros de
25. acrilnitrilo, se pueden emplear las sulfito-betainas ole-
- 30.



finicamente insaturadas ventajosamente en cantidades reducidas, por ejemplo, en proporciones de un 0,1 a 10 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros.

5. En cantidades subordinadas se pueden copolimerizar en la polimerización en suspensión y emulsión de las sulfito-betainas como otros monómeros olefinicamente insaturados
10. también los monómeros olefinicamente insaturados acuosolubles de la clase arriba mencionada, tales como el ácido acrílico y la amida metacrílica o también las N-alcoximetilamidas de los ácidos mono- y/o dicarboxílicos α, β -olefinicamente insaturados conteniendo de 3 a 5 átomos de carbono y preferentemente 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, tales como la N-n-butoximetilacrilamida, la N-metoximetilmetacrilamida y la N-n-butoximetilmetacrilamida, además,
15. la imida del ácido maléico, las N-acilóximetilamidas de ácido mono- y dicarboxílicos, α, β -olefinicamente insaturados, tales como la N-acetiloximetilacril- y -metacrilamida, los mono- y diésteres de ácidos monocarboxílicos monoolefinicamente insaturados y alcandioles conteniendo especialmente
20. 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, el glicol-monoacrilato y -diacrilato y el butandiol-1,4-mono- ó -diacrilato, el viniltioetanol y sus derivados, y además los monómeros usuales con grupos alilo, tales como el dialilftalato y el alilacrilato, así como el vinilacrilato, vinilmetacrilato
25. y divinilbenceno, En los copolímeros de emulsión obtenidos según el nuevo procedimiento se encuentra la proporción de ácidos mono- y/o dicarboxílicos α, β -olefinicamente insaturados copolimerizados y/o de sus amidas en caso dado sustituidas por grupos de N-metilol, N-alcoximetilo o aciloximetilo,
30. en la mayoría de los casos entre un 0,1 y 10, pre-



- ferentemente entre un 0,5 y 5% en peso, referido a todos los monómeros. Dicho en forma general, los comonómeros de esta clase, que en estado polimerizado muestran aun grupos adicionales capaces de reacción, pueden estar copolimerizados en proporciones de un 0 a un 10% en peso, referido a la totalidad de los monómeros.
5. La copolimerización en suspensión y emulsión de las sulfito-betainas se puede realizar bajo las condiciones de temperatura y presión usuales. Se trabaja en la mayoría de los casos a presión normal y temperaturas entre 0 y 120, especialmente entre 20 y 100°C, pudiéndose emplear en caso dado los reguladores usuales, coloides protectores y además aditivos. La proporción de las sulfito-betainas olefínicamente insaturadas se encuentre en la copolimerización en emulsión por lo general entre un 0,01 y 10, preferentemente entre un 0,05 y 1% en peso, referido a la totalidad de monómeros, en la polimerización en suspensión, por ejemplo del cloruro de vinilo, preferentemente entre un 0,5 y 3% en peso, referido a la totalidad de monómeros.
10. Cuando en la polimerización en suspensión y emulsión se emplean catalizadores peroxídicos de la clase arriba mencionada se puede polimerizar a temperaturas relativamente bajas ya que estos catalizadores peroxídicos forman junto con las sulfito-betainas sistemas de Redox. Por lo tanto, no es necesaria una adición de agentes de reducción específicos si en la polimerización en emulsión de sulfito-betainas con otros monómeros se quieren emplear catalizadores Redox. El nuevo procedimiento se puede realizar en forma continua o discontinua.
15. Como emulsivos se pueden emplear en el nuevo proce-
- 20.
- 25.
- 30.



- dimiento, si se polimeriza en emulsión acuosa, los emulsivos aniónicos y no-aniónicos usuales, encontrándose la cantidad de emulsivos aniónicos preferentemente en la zona de un 1 a 30 % en peso, referido a la cantidad de las sulfito-
5. -betainas. Preferentemente se emplean para la polimerización en emulsión emulsivos no-iónicos, por ejemplo, los productos de oxalquilización de alquilfenoles, tales como el n-nonilfenol y el n-decilfenol, que se derivan preferentemente del óxido etilénico y que contienen preferentemente
10. 5 a 30 restos óxido etilénico, y/o los productos de oxalquilización, especialmente los productos de oxetilización, de alcoholes grasos, aminas grasas y amidas de ácidos grasos, tales como el alcohol estearílico, el alcohol de aceite de esperma y el amida del ácido esteárico que contienen
15. especialmente 5 a 25 restos de óxido etilénico. También entran en consideración como emulsivos (aniónicos) los productos de sulfuración de tales productos de adición de óxido etilénico y sus sales. Como emulsivos aniónicos sean mencionados además, por ejemplo, los sulfonatos alquílicos, los
20. sulfonatos alquilarílicos y los productos de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído.

Las cantidades en tales emulsivos se encuentran por lo general entre un 0,01 y 10, preferentemente entre un 1 y 6 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros.

25. La cantidad de monómeros emulsionados puede encontrarse en la polimerización en emulsión de las sulfito-betainas en la zona usual, por ejemplo, entre un 10 y 65, preferentemente entre un 30 y 60 % en peso de monómeros totales, referido a la totalidad del preparado de polimerización.
30. Las nuevas dispersiones acuosas preparadas según el nuevo



procedimiento contienen por lo tanto, en general un 10 a 65, especialmente un 30 a 60% en peso, referido a la totalidad de la dispersión, de nuevos copolímeros conteniendo grupos de sulfito-betaina.

5. Según el nuevo procedimiento de polimerización se obtienen nuevos homo- ó copolímeros, o bien nuevas soluciones o dispersiones, por ejemplo, soluciones acuosas o dispersiones de los homo- o bién copolímeros, que contienen grupos de sulfito-betaina, es decir, que los polímeros en caso dado disueltos o dispersados, tienen o bien contienen grupos de sulfito-betaina. Estos grupos de sulfito-betaina no están probablemente incorporados en las moléculas de cadena de los polímeros, sino que cuelgan como grupos laterales de las moléculas de cadena, parecido a los grupos éster en los polímeros de los ésteres del ácido acrílico.
10. Según el nuevo procedimiento se obtienen, por ejemplo, homopolímeros, cuya viscosidad en solución acuosa es extraordinariamente poco dependiente de la concentración. También las dispersiones de los copolímeros de emulsión, que se han obtenido según el nuevo procedimiento, muestran una viscosidad relativamente baja, especialmente cuando, como se da preferencia, se polimeriza en un pH hasta 7, es decir, en la mayoría de los casos entre 3 y 6,5.
15. Los homopolímeros de las sulfito-betainas o los copolímeros que contienen copolimerizada una cantidad preponderante de sulfito-betainas, obtenidos según el nuevo procedimiento, son, por ejemplo, adecuados como agentes de reducción para, por ejemplo, colorantes, para aprestos anti-electroestáticos de tejidos y en algunos casos como adyuvantes de sedimentación. Los copolímeros preparados
- 20.
- 25.
- 30.



- según el nuevo procedimiento por polimerización en emulsión o suspensión acuosa, que contienen copolimerizadas cantidades preponderantes de otros monómeros olefinicamente insaturados (insolubles en agua), son adecuados para los campos de aplicación usuales para los copolímeros de estos monómeros principales, por ejemplo, como aglutinantes para vellones de fibras o masas de aplicación de papel, como materia prima para adhesivos, como aglutinante para pinturas o también para la fabricación de estructuras espumadas. Las dispersiones acuosas de copolímero obtenidas según el nuevo procedimiento están libres de puntillados y coágulos, son estables a las solicitudes mecánicas y térmicas así como a los aditivos de electrolito. Las películas preparadas de ellos muestran gran adhesión sobre las más distintas bases que supera la adhesión de las películas de tales copolímeros comparables que en lugar de las sulfito-betainas contienen copolimerizado ácido vinilsulfónico o sulfo-betainas. Las dispersiones acuosas obtenidas según el nuevo procedimiento son además pobres en espuma y tienen buena compatibilidad con los pigmentos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Los nuevos copolímeros muestran, en comparación con aquellos copolímeros que en lugar de sulfito-betainas contienen copolimerizado sulfonato de vinilo, una cohesión mejorada, lo que es especialmente interesante para las materias primas de adhesivos.

25.

Las partes y los porcentajes indicados en los ejemplos siguientes se refieren al peso.

Ejemplo 1

30. En una caldera provista de agitador se mezclan 1030



- partes de agua, 33 partes de sodio parafinsulfónico (longitud de cadena C_{12} hasta C_{18}), 1,4 partes de N,N-dimetil-N- β -metacrilato-etil-N- β -sulfito-etil-amonio-betaina, 5,6 partes de pirofosfato sódico y 4,2 partes de acrilamida.
5. Mediante adición de ácido fosfórico se ajusta el pH a 6 y a continuación se agregan 4,2 partes de persulfato sódico, 520 partes de cloruro de vinilo y 840 partes de cloruro de vinilideno. Se calienta entonces a 57°C y se polimeriza durante 25 horas a esta temperatura. Se obtiene
10. una dispersión acuosa al 55 % de un copolímero que según DIN 51 526 tiene un valor K de 45. La dispersión es adecuada para el recubrimiento de papel.

Obtención de la N,N-dimetil-N- β -metacrilato-etil-N- β -sulfito-etil-amonio-betaina

15. En una solución de 157 partes de N,N-dimetil-amino-etil-metacrilato en 100 partes de acetona se introducen a 20 a 25°C, bajo agitación, en el plazo de 2 horas, 70 partes de anhídrido sulfuroso y 48,5 partes de óxido etilénico. Se agita aún a continuación durante 3 horas a 30°C
20. y la sulfito-betaina formada se deja precipitar a 0°C. Se obtienen 256 partes de N,N-dimetil-N-metacrilato-etil-N- β -sulfito-etil-amonio-betaina en forma de una masa que solidifica a cristales amarillos ($n_D^{20} = 1,5088$).

Ejemplo 2

25. En una solución de 40 partes de sodio parafinsulfónico (longitud de cadena C_{12} hasta C_{18}), 1,5 partes de N,N-dimetil-N- β -metacrilato-etil-N- β -sulfito-etil-amonio-betaina, 8 partes de pirofosfato sódico, 10 partes de ácido acrílico y 6 partes de persulfato potásico en 1160 partes
30. de agua se emulsionan 1000 partes de acrilato de n-bu-

383791



- tilo y 500 partes de acetato de vinilo. 300 partes de esta emulsión de monómeros se mezclan en una caldera provista de agitador con una solución de sodio parafinsulfónico (longitud de cadena C_{12} hasta C_{18}) en 210 partes de agua
5. y la mezcla se calienta a $90^{\circ}C$. Después de iniciarse la polimerización se agrega en el plazo de unas 2 horas la restante emulsión de monómeros. A continuación se polimeriza aún durante 3 horas a $90^{\circ}C$. Se obtiene una dispersión acuosa aproximadamente al 50 % de copolímero que se puede
10. emplear, por ejemplo como materia prima para adhesivos.

Ejemplo 3

- En una caldera provista de agitador se calienta a $82^{\circ}C$ una solución de 2 partes de persulfato sódico en 450 partes de agua. En la solución calentada se vierten los aditivos I y II descritos a continuación simultáneamente en
15. el plazo de 6 horas.

- Aditivo I: 600 partes de agua, 60 partes de sodio parafinsulfónico (longitud de cadena C_{12} hasta C_{18}), 1270 partes de estireno, 10 partes de N,N-dimetil-N-(β -metacrilatoetil-
20. -N-(β -sulfito-etil-amonio-betaina).

Aditivo II: 100 partes de agua, 0,25 partes de persulfato potásico.

- Después de agregados los aditivos I y II se polimeriza aún durante una hora a $82^{\circ}C$. Se obtiene una dispersión acuosa al 50 % de un copolímero de sulfito-betaina que se
25. puede emplear como aglutinante de pigmento.

Ejemplo 4

- En una caldera provista de agitador se disuelven 4 partes de sodio parafinsulfónico (longitud de cadena C_{12}
30. hasta C_{18}), 0,55 partes de N,N-dimetil-N-(β -metacrilato-



- etil-N-(β)-sulfito-etil-amonio-betaina, 5,6 partes de pirofosfato sódico y 3,3 partes de persulfato potásico en 400 partes de agua. En la solución calentada a 90°C se vierten en el plazo de dos horas los aditivos I y II descritos a continuación.
5. Aditivo I: 500 partes de agua, 25 partes de sodio parafinsulfónico (longitud de cadena C_{12} hasta C_{18}), 2,25 partes de N,N-dimetil-N-(β)-metacrilato-etil-N-(β)-sulfito-etil-amonio-betaina, 1000 partes de acrilato de 2-etilhexilo, 90 partes de acrilnitrilo, 30 partes de ácido acrílico.
10. Aditivo II: 90 partes de agua, 3,4 partes de persulfato potásico.
- A continuación se agrega una solución acuosa lo más altamente concentrada posible de 1,1 partes de persulfato potásico y se sigue polimerizando durante otras 2 horas a 90°C. Se obtiene una dispersión acuosa aproximadamente al 50% que se puede emplear como materia prima para adhesivos.
15. Ejemplo 5 -
- En un recipiente de reacción resistente a la presión se le agregan a una solución acuosa de 20 partes de laurilsulfato sódico, 20 partes de bis-di-n-octiléster del ácido sulfosuccínico sódico y 10 partes de persulfato potásico en 2000 partes de agua, bajo agitación, 480 partes de estireno, 20 partes de ácido acrílico y 10 partes de N,N-dimetil-N-(β)-metacrilato-etil-N-(α -carbamido-(β)-sulfito-etil-amonio-betaina. Después de enjuagar a fondo con nitrógeno se agregan 500 partes de butadieno líquido y se polimeriza durante 20 horas bajo
- 20.
- 25.
- 30.



agitación a 55°C. A continuación se ajusta el pH de la dispersión obtenida a 8. Se obtiene una dispersión acuosa al 33 % de un copolímero de butadieno que es adecuado como aglutinante para vellones de fibras.

5. Obtención de la N,N-dimetil-N-(β -metacrilato-etil-N-(α -carbamido- β -sulfito)-etil-amonio-betaina):

- Se disuelven 160 partes de N,N-dimetil-amino-etil-metacrilato en 50 partes de metanol y la solución obtenida se estabiliza mediante adición de 2000 ppm de p-nitrosfenol. A la solución se agregan a 20°C. simultáneamente 64 partes de anhídrido sulfuroso y una solución de 87 partes de glicidamina en 50 partes de metanol bajo agitación. Después de reaccionar durante 4 horas se separa el metanol por destilación a presión reducida y como residuo se obtiene un aceite que cristaliza lentamente. Punto de fusión de la N,N-dimetil-N-(β -metacrilato-etil-N-(α -carbamido- β -sulfito)-etil-amonio-betaina 89 a 92°C.
- 10.
- 15.

Ejemplo 6

- En un recipiente de reacción resistente a la presión se agregan a una solución de 30 partes de laurilsulfato sódico, 5 partes de persulfato potásico y 5 partes de N,N-dimetil-N-(β -metacrilato-etil-N-(α -vinil- β -sulfito)-etil-amonio-betaina en 1000 partes de agua, bajo agitación, 500 partes de estireno; 10 partes de ácido acrílico y 90 partes de acrilnitrilo. Después de enjuagar con nitrógeno se agregan aún 400 partes de butadieno líquido y después se polimeriza durante 20 horas bajo agitación a 55°C. A continuación se ajusta con amoníaco el pH de la dispersión a 8. Se obtiene una dispersión acuosa al 50 % de un copolímero de butadieno que es adecuado como aglu-
- 20.
- 25.
- 30.



tinante para masas de aplicación de papel.

Obtención de la N,N-dimetil-N- β -metacrilato-etil-N- α -vinil- β -sulfito)-etil-amonio-betaina.

5. A una solución de 160 partes de N,N-dimetil-amino-etil-metacrilato en 100 partes de metanol, que contiene 2000 ppm de nitrosufenol, se agregan en el plazo de 2 horas a 25°C simultáneamente 64 partes de anhídrido sulfuroso y 70 partes de monóxido de butadieno. Se deja seguir reaccionando aún durante 3 horas a temperatura ambiente y entonces se evapora el metanol bajo presión reducida. Como residuo se obtiene la N,N-dimetil-N- β -metacrilato-etil-N- α -vinil- β -sulfito)-etil-amonio-betaina en forma de un aceite marrón ($n_D^{20} = 1,5005$).

Ejemplo 7 -

15. A 100 partes de una solución acuosa al 30% de N,N-dimetil-N- β -metacrilato-etil-N- β -sulfito-etil-amonio-betaina se agregan 0,3 partes de una solución acuosa al 50% de agua oxigenada. La polimerización se inicia inmediatamente. La temperatura de la mezcla de polimerización se mantiene durante 1 hora a 80°C y se obtiene una solución líquida del homopolímero que, medido en solución acuosa al 0,5% tiene un valor K de 33. La solución acuosa del polímero obtenido es adecuada como agente de reducción.

20. Ejemplo 8 -

25. A 100 partes de una solución acuosa al 50% de N,N-dimetil-N-(γ -metacrilamido)-propil-N- β -sulfito-etil-amonio-betaina se agregan 0,5 partes de una solución acuosa al 50% de agua oxigenada. La polimerización se inicia inmediatamente y la temperatura de la mezcla de reacción se
- 30.

383791



- 20 -

mantiene durante una hora a 80°C. Se obtiene una solución líquida del homopolímero cuya viscosidad asciende a 28 cft. El homopolímero tiene el valor K 45 (determinado en solución acuosa al 0,5%). La solución se puede emplear, por ejemplo, para la reducción de colorantes de tina.

5. A una solución de 245 partes de N,N-dimetil-N-propil- γ -metacrilamida en 100 partes de metanol, que contiene 2000 ppm de p-nitrosfenol se agregan a 25°C simultáneamente 64 partes de anhídrido sulfuroso y 44 partes de óxido etilénico. Se sigue agitando aún durante 4 horas a 25°C y después de separar el metanol por destilación bajo presión reducida se obtiene como residuo la N,N-dimetil-N-(γ -metacrilamido)-propil-N-(β -sulfito-etil-amonio-betaina en forma de una resina viscosa marrón ($n_D^{55} = 1,534$).

10. Ejemplo 9 -

15. En un recipiente de reacción resistente a la presión se introducen 1200 partes de agua, 12 partes de una solución acuosa al 10% de alcohol polivinílico (índice de saponificación 300), 12 partes de una solución al 10% de sodio diisobutil-naftalinsulfónico, 12 partes de N,N-dimetil-N-(β -metacrilatoetil-N-(γ -metil-(β -sulfito)-etil-amonio-betaina y 0,8 partes de peróxido dibenzóilico. Se enjuaga con nitrógeno y se agregan 600 partes de cloruro de vinilo. Después se polimeriza durante 35 horas bajo agitación a 55°C. Se obtiene un polímero de cloruro de vinilo en forma de perlas que, después de lavar con agua y secar tiene un valor K de 65 (determinado en solución al 0,5% en ciclohexanona).

20. Es adecuado para la obtención de estructuras moldeadas según los procedimientos usuales para la elaboración del cloruro de polivinilo, por ejemplo por extrusión o colada
- 25.
- 30.

383791



1071

por inyección.

Obtención de la N,N-dimetil-N-β -metacrilato-etil-N-(α -metil-β -sulfito)-etil-amonio-betaina:

- 5. En una solución de 160 partes de N,N-dimetil-amino-etil-metacrilato en 160 partes de metanol, que contiene 2000 ppm de p-nitrosufenol, se introducen a 20°C en el transcurso de 3 horas simultaneamente 64 partes de anhídrido sulfuroso y 58 partes de óxido propilénico. Del producto de reacción se separa el metanol bajo destilación a presión reducida. Como residuo de la destilación se obtiene la N,N-dimetil-N-β -metacrilato-etil-N-(α -metil-β -sulfito)-etil-amonio-betaina como pasta marrón rojiza ($n_D^{20} = 1,4978$).

Ejemplo 10

- 15. A 100 partes de una solución acuosa al 30 % de amida del ácido acrílico se agregan 3 partes de N,N-dimetil-N-β -metacrilato-etil-N-(α -fenil-β -sulfito)-etil-amonio-betaina y después, bajo agitación, después de disolver la betaina, 0,1 partes de persulfato potásico y 0,05 partes de formaldehído sódico de dihidrato de sulfoxilato. La reacción de polimerización se inicia inmediatamente. Después de una polimerización de 2 horas se obtiene una solución de polímero cuyo tiempo de salida de una copa DIN (tobera de salida 10 mm) asciende a 160 segundos. El valor K del polímero (determinado en solución acuosa al 0,1 %) asciende a 150. El polímero es adecuado, por ejemplo, como agente para la formación de copos.

Obtención del N,N-dimetil-N-β -metacrilato-etil-N-(α -fenil-β -sulfito)-etil-amonio-betaina:

- 30. A una solución de 160 partes de N,N-dimetil-amino-etil-metacrilato en 100 partes de metanol, que contiene



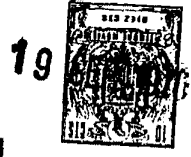
- 2000 ppm de p-nitrosufenol como estabilizador, se agregan a 30°C. simultaneamente 64 partes de anhídrido sulfuroso y 25 partes de óxido de estireno y se agita aún durante 4 horas a 30°C. Se evapora entonces el metanol a presión más reducida y como residuo se obtiene la N,N-dimetil-N-β-metacrilato-etil-N-(α-fenil-β-sulfito)-etil-amonio-betaina en forma de un aceite marrón rojizo ($n_D^{20} = 1,5192$)
- 5.

Ejemplo 11

- 100 partes de una solución acuosa al 15 % de ácido acrílico se neutralizan con lejía sódica (pH 7). A la solución obtenida se agregan 1,5 partes de N-β-sulfito-etil-N-β-metacrilato-etil-N-metil-piperazina-betaina y bajo agitación 0,05 partes de agua oxigenada acuosa al 50 % y 0,01 partes de ácido ascórbico. La polimerización se inicia inmediatamente y después de polimerizar durante 2 horas se obtiene una solución de polimerización cuyo tiempo de salida de una copa DIN (tobera de salida 4 mm) asciende a 35 segundos. El polímero tiene, determinado en una solución acuosa al 0,1 % el valor K 30 y es adecuado, por ejemplo, para el apresto antisuciedad de estructuras textiles.
- 15.
- 20.

Obtención de la N-β-sulfito-etil-N-β-metacrilato-etil-N-metil-piperazina-betaina:

- A una solución de 224 partes de β-N-metil-piperazil-etil-acrilato en 100 partes de metanol, que contiene 2000 ppm de p-nitrosufenol se agregan a 25°C simultaneamente 64 partes de anhídrido sulfuroso y 44 partes de óxido etilénico y se deja reaccionar bajo agitación durante 3 horas. El metanol se retira entonces bajo evaporación a presión reducida y como residuo se obtiene la N-β-sulfito-etil-N-β-metacrilato-etil-N-metil-piperazina-betaina en forma
- 25.
- 30.



de un aceite amarillo ($n_D^{20} = 1,5202$).

Ejemplo 12

5. En una caldera provista de agitador se calienta una mezcla de 600 partes de acetato de etilo y 8 partes de N- β -sulfito-etil-N- β -acrilato-etilmorfolino-betaina a 60°C y en el plazo de 3 horas se agrega en forma igualada una mezcla de 400 partes de acrilato de etilo y 0,5 partes de peróxido dibenzoílico. A la mezcla se agrega en el plazo de un cuarto de hora una solución de 0,2 partes de peróxido dibenzoílico en 50 partes de acetato de etilo. La polimerización ha terminado después de 10 horas. Se obtiene una solución, incolora con una viscosidad de 110 Poise. La solución es adecuada como materia prima para lacas.

10. Obtención de la N- β -sulfito-etil-N- β -acrilato-etilmorfolino-betaina:

15. A una solución de 370 partes de β -morfolil-etil-acrilato en 200 partes de metanol, que contiene 2000 ppm de p-nitrosufenol, se agregan a 25°C simultáneamente 128 partes de anhídrido sulfuroso y 88 partes de óxido etilénico en el plazo de 2 horas y bajo agitación. Se separa entonces el metanol por destilación bajo presión reducida y se obtiene como residuo la N- β -sulfito-etil-N- β -acrilato-etil-morfolino-betaina como aceite marrón rojizo ($n_D^{20} = 1,4915$)

Ejemplo 13

25. A una mezcla de 225 partes de acrilnitrilo, 25 partes de N- β -sulfito-etil-N- β -acrilato-etil-N-metil-piperazino-betaina y 750 partes de metanol se agregan 0,4 partes de peróxido dibenzoílico y 6 partes de una solución acuosa al 20 % de polivinilpirrolidona. Se calienta a 60°C y se

30. polimeriza a esta temperatura bajo agitación durante 5 ho-



ras. Se separa así el copolímero en forma finamente distribuída. Se deja enfriar y el acrilnitrilo sin reaccionar y el disolvente se separa por destilación de vapor de agua. Se obtienen 200 partes de un copolímero que, medido en solución al 0,5% de ciclohexanona tiene el valor K 60 y es adecuado, por ejemplo, como materia prima para fibras.

5.

Obtención de la N-β-sulfito-etil-N-β-acrilato-etil-N-metil-piperazino-betaina:

10.

A una solución de 238 partes de β-N-metil-piperazil-etil-acrilato en 240 partes de metanol, que contienen 2000 ppm de p-nitrosufenol, se agregan a 25°C en el plazo de 2 horas simultáneamente 78 partes de anhídrido sulfuroso y 53 partes de óxido etilénico. Se agita aún durante 2 horas a 25°C. el metanol se separa por evaporación bajo presión reducida y como residuo se obtiene la

15.

N-β-sulfito-etil-N-β-acrilato-etil-N-metil-piperazino-betaina en forma de un aceite marrón ($n_D^{20} = 1,5033$).

N O T A

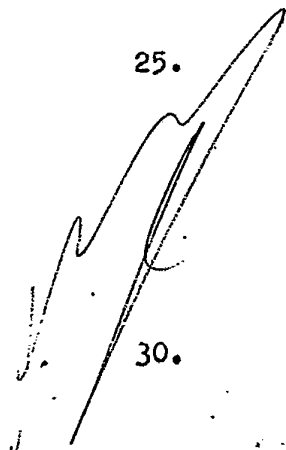
20.

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

25.

hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº P 19 47 788.4 de 20 de septiembre de 1.969 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención

30.





por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS QUE LLEVAN GRUPOS BETAÍNICOS CONTENIENDO ATOMOS DE AZUFRE; caracterizándose por lo siguiente:

- 5. 1ª - Procedimiento para la obtención de polímeros que llevan grupos betaínicos conteniendo átomos de azufre, por polimerización de monómeros olefínicamente insaturados que llevan grupos betaínicos conteniendo azufre, en caso dado en presencia de iniciadores de polimerización y/o diluyentes indiferentes y/u otros monómeros olefínicamente insaturados, caracterizado porque como monómeros que llevan grupos betaínicos que contienen átomos de azufre se emplean sulfito-betaínas olefínicamente insaturadas.
- 10. 2ª - Procedimiento para la obtención de polímeros que llevan grupos betaínicos conteniendo átomos de azufre, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 15.

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

Madrid,

19 SEP. 1970

BADISCHE ANILIN & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY
Firmado: F. Hernández Ruiz