

23

Int. Cl. ² : C08F



413525

PATENTE DE INVENCION

=====
Le A 14 357-Sp

A1 413.525 760601 C 08 F 27/08

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS N,N-DISUSTITUIDOS
QUE CONTIENEN ACRILAMIDA

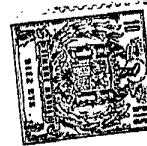
=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de copolímeros terciarios y cuaternarios que llevan en la cadena polímera unidades de monómeros de amidas de ácido acrílico N,N-disustituídos y que simultáneamente contienen agrupaciones de ácido acrílico y éster de ácido acrílico.

5.



Es sabido que los copolímeros constituidos de las unidades de monómeros arriba mencionados se obtienen por copolimerización de acrilatos, ácido acrílico y correspondientes amidas de ácido acrílico. La estructura y la composición de los productos obtenidos según este procedimiento se determinan únicamente por las reactividades de los componentes de partida y la reacción en la polimerización. Como las amidas de ácido acrílico N,N-disustituídas en la industria solo están disponibles en escala limitada, la obtención de los mencionados materiales por copolimerización está ampliamente restringida.

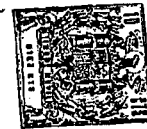
La obtención de copolímeros especiales conteniendo amida, mediante reacción de los ésteres de ácido poliacrílico y en forma análoga de los ésteres de ácido polimetacrílico con amoniaco, aminas primarias y secundarias, está descrito en la literatura de las patentes.

Así, por la patente alemana 655.951 es conocido el hacer reaccionar las aminas en solución alcohólica o bencénica con ésteres de ácido poliacrílico. Bajo las condiciones de reacción indicadas se logran unas proporciones de incorporación del componente amínico relativamente reducido, razón por el margen de aplicación del procedimiento está muy limitado.

Según las patentes alemanas 1.077.872 y 1,088,231 es asimismo conocido el hacer reaccionar los polimetacrilatos de metilo o principalmente los copolímeros constituidos de polimetacrilato de metilo, con amoniaco, aminas primarias y secundarias en agua como diluyente o disolvente. Bajo las condiciones descritas se forman, al emplear amoniaco y aminas primarias, unos copolímeros que como elementos de la cadena polímera, además de unidades de ácido metacrílico, amida de ácido metacrílico y metacrilato de metilo, muestran un elevado porcentaje de



- unidades con una estructura imídica cíclica. Al emplear aminas secundarias en presencia de agua como diluyente o disolvente, resulta la proporción de ácido metacrílico, implicado por la hidrólisis demasiado alta en el producto de reacción polímero,
5. de manera que se forman copolímeros que principalmente están constituidos de unidades de ácido metacrílico que se presentan en forma de sus sales amónicas.
- Además, por la patente alemana 1.060.602 se conoce el hacer reaccionar aminas secundarias especialmente reactivas,
10. tales como N-metilglucamina, en dimetilformamida como disolvente, con poliacrilatos de metilo a temperaturas hasta 155°C, formándose, bajo el efecto autógeno catalítico de la glucamina, los correspondientes copolímeros de acrilato de metilo/amida de ácido acrílico, que entonces, en una segunda etapa de procedimiento, por hidrólisis alcalina, se transforman en polímeros
15. con unidades de ácido acrílico o bien de sus sales. Como limitación se indican en la patente alemana 1.060.602 como inadecuadas unas temperaturas de reacción superiores a 155°C, ya que producen la formación de productos reticulados.
20. Era por lo tanto sorprendente que las aminas secundarias sencillas en disolventes apróticos - también bajo rígida exclusión de agua en el medio de reacción - se puedan reaccionar con poliacrilatos de alquilo a copolímeros terciarios o cuaternarios que, además de las mencionadas unidades de amida de ácido acrílico y éster de ácido acrílico esperadas también
25. contengan un contenido más o menos elevado de unidades de ácido acrílico en dependencia de las condiciones de reacción. También era sorprendente que las aminas secundarias se puedan reaccionar en disolventes apróticos, contrario al procedimiento de la patente alemana, también a temperaturas mucho más
- 30.



elevadas a 10 155°C sin daño del polímero por disociación o reticulación.

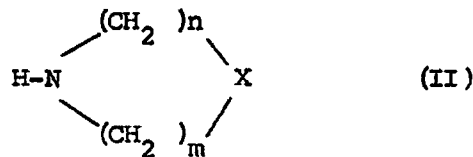
El objeto de la invención es por lo tanto un procedimiento para la obtención de copolímeros terciarios o cuaternarios, N,N-disustituídos, conteniendo amida de ácido acrílico, por reacción de poliacrilatos de alquilo con aminas secundarias, que se caracteriza porque poliacrilatos de C₁-C₄-alquilo se hacen reaccionar con aminas de fórmula

5.



en la que R₁ y R₂ significan restos de C₁-C₁₈-alquilo, iguales o diferentes entre sí, y/o restos C₃-C₁₈-cicloalquilo, o con aminas de fórmula

10.



en la que n y m significan valores numéricos de 1 - 11 y X significa -CH₂-, -O-, -S- ó >N-CH₃, a temperaturas de 100 - 250°C en disolventes apróticos a presiones de 0 - 100 atmósferas.

15.

Preferentemente se efectúa la reacción a temperaturas de 160 - 210°C.

Como participantes en la reacción son adecuados los poliacrilatos de alquilo que se obtienen según procedimientos conocidos por polimeración radicalmente iniciada de acrilatos de alquilo. Esteres de ácido acrílico especialmente adecuados son los acrilatos de metilo, los acrilatos de etilo y en caso dado los acrilatos de propilo y los acrilatos de butilo.

20.

25.

Las aminas mencionadas a continuación son componentes

30.



- de reacción preferentemente adecuadas para el procedimiento de la presente invención: dimetilamina, metiletilamina, dietilamina, metilpropilamina, metilisopropilamina, etilpropilamina, etilisopropilamina, dipropilamina, diisopropilamina, metilbutilamina, etilbutilamina, propilbutilamina dibutilamina y diisobutilamina.
5. Además son adecuadas las aminas secundarias tales como metilestearilamina, metildodecilamina, etiloleilamina ó metilmiristilamina. Asimismo es posible emplear como componentes de reacción las aminas secundarias sustituidas, tales como N-metil-
10. taurina o N-metilglicina. Son asimismo adecuadas como componentes de reacción las siguientes aminas cíclicas: pirrolidina, piperidina, hexametilenimina, morfolina, tiomorfolina y N-metilpiperazina.
- La reacción de los participantes en la reacción, el
15. poliacrilato de alquilo y la amina secundaria, se efectúa en presencia de disolventes apróticos que tengan una buena capacidad de disolución, tanto para los componentes de partida como también para los productos de la reacción. Disolventes adecuados de esta clase son la dimetilformamida, dimetilacetamida, tetra-
20. metilúrea, N,N-dimetil-metoxiacetamida, N,N-dimetilcianamida, N,N-dimetilcianacetamida, hexametil-fósforo-triamida, N-metilpirrolidona, N-formilpirrolidona, N-formilmorfolina.
- Para la formación de copolímeros terciarios, compuestos de unidades de amida de ácido acrílico, éster de ácido acrílico
25. y ácido acrílico es ventajoso emplear, en cada caso, como disolvente, el compuesto de N-formilo o N-acetilo en que se basa la amina secundaria a reacciones, pues a la reacción polimeroanáloga propiamente dicha se le puede anteponer una reacción de la amina secundaria empleada con el disolvente. Así se aprecia,
- 30 por ejemplo, que en las reacciones polimeroanálogas en dimetil-



formamida con todas las aminas secundarias se libera por reamidación dimetilamina en considerable cantidad, que interviene en la reacción, y da así lugar a la formación de copolímeros cuaternarios con ahora solo dos componentes de amida de ácido acrílico estructuralmente diferentes.

5.

La N-metilpirrolidona actúa en la reacción polímero-análoga según la presente invención como disolvente totalmente inerte en el que se forman exclusivamente copolímeros terciarios con las unidades de amida de ácido acrílico derivadas de la amina secundaria empleada.

10.

Es posible la adición de otros disolventes apróticos, que en sí no muestren ninguna función disolvente para los copolímeros a obtener según la presente invención, y esto en una proporción cuantitativa de manera que durante toda la reacción se mantenga un sistema homogéneamente disuelto. Los disolventes de esta clase son, ante todo, los hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno. En casos especiales está indicado el empleo exclusivo de un disolvente aromático de esta clase, por ejemplo en la reacción de los componentes amínicos de cadena larga, tal como metilestearil-amina.

15.

20.

Las reacciones polímeroanálogas se efectúan, al emplear aminas de fácil volatilidad y al emplear disolventes que hierven por debajo de la temperatura de reacción prevista, en un autoclave que esté diseñado como mínimo para presiones hasta 100 atmósferas. Para las temperaturas de reacción relativamente altas del procedimiento reivindicado se han acreditado en los aparatos de presión ante todo aquellos de un material resistente a los componentes amínicos, por ejemplo, acero VA, cromo y titanio.

25.

30.

Frecuentemente también es posible efectuar la reacción



5. según la presente invención a presión normal (0,1 atmósferas) empleando recipientes de reacción no resistentes a la presión (por ejemplo, de vidrio). Esto es posible siempre que la temperatura de ebullición del disolvente sobrepase la temperatura de reacción prevista y se empleen aminas de punto de ebullición más alto.

10. La clase y proporción cuantitativa de los reactivos empleados, así como también la temperatura de reacción y la duración de la reacción determinan ampliamente la composición de los productos a reaccionar en forma polimeroanóloga. En la figura 1 y en la figura 2 se representa gráficamente la composición del copolímero en dependencia de la temperatura después de una reacción de una (Fig. 1) o bien de diez horas (Fig. 2) de poliacrilato de metilo (al 15% en dimetilformamida) con 1,4

15. mol-equivalentes de dimetilamina. La curva 1 en la Fig. 1 y la Fig. 2 corresponde al contenido en N,N-dimetilacrilamida. La curva 2 en la Fig. 1 y 2 corresponde al contenido en ácido acrílico y la curva 3 en la Fig. 1 y 2 corresponde al contenido en acrilato de metilo. En las ordenadas de la Fig. 1 o bien 2 se

20. indica la concentración en % en peso. Las abcisas se refieren a la temperatura medida en grados centígrados. El desarrollo de la curva representa el desarrollo de la reacción característico para el procedimiento de la presente invención y el mecanismo de reacción complejo en que se basa: como las aminas terciarias se forman en las reacciones en una concentración frecuentemente alta se ha de suponer como etapa previa de la amidación propiamente dicha la formación de estructuras de ácido

25. acrílico-amoniaco en el polímero por la transferencia de grupos alquilo desde el éster hacia la amina secundaria empleada.

30. La reacción polimeroanóloga se efectúa a temperaturas



de 100 - 250°C, preferentemente sin embargo en la zona de 160 a 210°C.

- Teniendo en consideración la dependencia de la composición del copolímero de la temperatura de reacción y la proporción molar de los componentes de reacción empleados, los
5. tiempos de reacción pueden ascender de 1 a 20 horas, por ejemplo, cuando se desea una proporción de formación de amida de aproximadamente un 80% en peso. Una aceleración de la reacción mediante adición de conocidos catalizadores de re-esterización
10. o bien de amidación, por ejemplo, Na-metilato, Na-etilato, Mg-metilato o hidróxido de litio, es posible en escala limitada.

- Referido al contenido molar de las unidades de monómero presentes en el poliacrilato de alquilo se emplea el componente amínico en el procedimiento de la presente invención en una proporción molar de 0,5 - 2,5. Como debido a la especial forma de
15. reacción una gran parte del componente amínico secundario empleado por alquilación se transforma en una amina terciaria ya no capaz de reacción y de esta manera queda inoperante para la reacción de amidación propiamente dicho, se necesita siempre un
20. mayor exceso molar de la amina secundaria si se desean proporciones de formación de amida elevadas. La amina a reaccionar se puede mezclar con la mezcla de reacción en su cantidad total al comenzar la reacción. Frecuentemente es sin embargo más ventajoso dosificar el componente amínico en forma continua o en
25. porciones en periodos de tiempo adecuados dentro de la duración de la reacción.

- La concentración de las soluciones de poliacrilato de alquilo hechas reaccionar dependen del peso molecular de los poliacrilatos. Por ejemplo son adecuadas para la reacción so-
30. luciones al 10 - 25% en peso de poliacrilato de metilo en dime-



tilformamida o en los otros disolventes apróticos mencionados si el peso molecular asciende a 50 000 - 500 000.

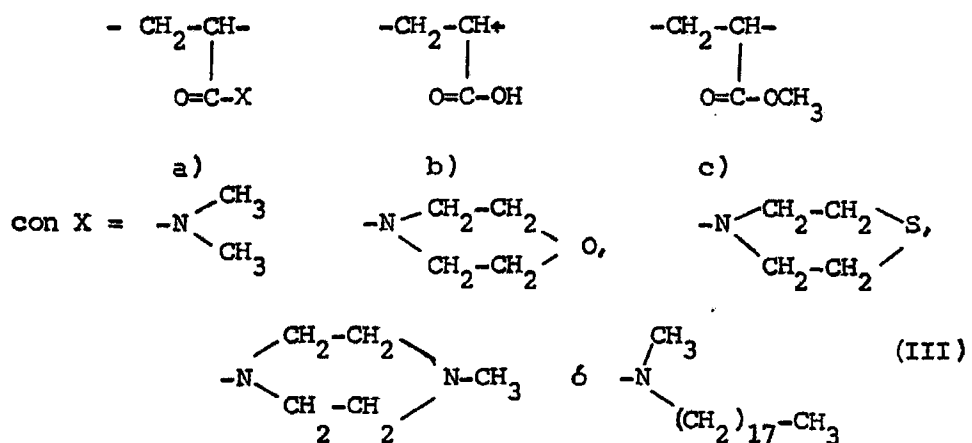
- Los disolventes mencionados son en parte inestables bajo las condiciones de reacción mencionadas en presencia de
5. los demás componentes del sistema y se descomponen. Así la dimetilformamida se descompone ya a 180°C en una proporción considerable en monóxido de carbono y dimetilamina. Es sorprendente que en el procedimiento de la presente invención al emplear dimetilformamida, no se aprecie ninguna descomposición considerable y por ello una perturbación del desarrollo de la reacción.
10. Además, en las reacciones polimeroanálogas no se presentan reacciones de disociación ni de reticulación, pues las fraccionaciones de precipitación demuestran que se mantiene la distribución del peso molecular previamente dada por el poli-
15. acrilato empleado.
- Como en la reacción de los poliacrilatos de alquilo con las aminas secundarias en los disolventes apróticos se trata de una secuencia de reacciones de equilibrio no se contaba, especialmente en las reacciones en sistemas cerrados, con
20. una incorporación cuantitativa del componente amínico adicionado. También se ha de tener en consideración que grandes partes de la amina secundaria empleada son alquiladas y que por lo tanto en la mezcla de reacción se acumulan cantidades considerables de amina terciaria. La separación de las aminas libres
25. de las soluciones de polímero obtenidas después de la reacción se logra en las aminas de fácil volaticidad tales como, por ejemplo, en la dimetilamina y trimetilamina con relativa facilidad separándolas por destilación con un medio de arrastre, por ejemplo, con metanol o benceno, en un evaporador de capa
30. delgada o en otro aparato. En las aminas de más fácil volatici-



dad están indicados otros métodos de trabajo, por ejemplo, una extracción de los componentes amínicos con un disolvente que no disuelva el material polímero o también una precipitación del copolímero preparado en el procedimiento de la presente invención. Las cantidades residuales de amina libre, ante todo sin embargo las aminas ligadas en forma de sus sales amónicas al polímero, se pueden separar fácilmente con ayuda de intercambiadores de iones ácidos.

5. Según la finalidad de empleo de los copolímeros cuaternarios que contienen acrilamida se pueden aislar los productos de la presente invención en solución o también, sin embargo, en forma pura. Es ventajoso reaccionar los poliácridatos de alquilo obtenidos por polimerización en solución inmediatamente con las aminas y dejar los productos de reacción en solución también durante el proceso de elaboración. Esto vale ante todo para aquellas aplicaciones en las cuales, como en la fabricación de películas o fibras, es deseable una conformación a partir de la solución.

10. Otro objeto de la invención son los copolímeros obtenidos por la reacción polímeroanáloga, compuestos de unidades estructurales repetidas de fórmulas a), b) y c).



30.



5. cuya composición química media está limitada por los márgenes de concentración de los componentes que los constituyen en 15 - 97 mol-% de amida de ácido acrílico a), 2,5 - 55 mol-% de ácido acrílico b), 0,5 - 30 mol-% de acrilato de metilo c), bajo la ulterior condición de la proporción molar entre ácido acrílico y acrilato de metilo asciende a 1:12 a 110:1.

10. Con preferencia se reivindican los copolímeros obtenidos según el procedimiento de la presente solicitud cuya composición química media está limitada por los márgenes de concentración

50 - 97 mol-% de amida de ácido acrílico a), 2,5 - 35 mol-% de ácido acrílico b), 0,5 - 15 mol-% de acrilato de metilo c), con la ulterior condición de que la proporción molar entre ácido acrílico y acrilato de metilo sea de 1:6 a 70:1.

15. Según el procedimiento de la reacción polímeroanáloga no se pueden realizar, debido al mecanismo de reacción especial, todas las combinaciones de polimerización imaginables para un sistema terciario. Si se emplea, como es usual en los copolímeros terciarios, un sistema de coordenadas triangulares para describir la composición química, entonces se representan los

20. polímeros que se obtienen en la reacción de poli-acrilato de metilo, especialmente con dimetilamina, morfolina, tiomorfolina, N-metilpiperazina y metilestearilamina, mediante unos puntos que se encuentran dentro de la superficie dibujada rayada de la

25. figura 3. La coordenada I indica el contenido en N,N-dialquilacrilamida, la coordenada II el contenido en ácido acrílico y la coordenada III el contenido en acrilato de metilo, en cada caso en mol-%.

30. Se reivindican por lo tanto los copolímeros cuya composición química se encuentra dentro de la superficie 4,5,6,7 de



la Fig. 3. Tales copolímeros son industrialmente interesantes debido a sus propiedades especiales, ante todo debido a su solubilidad en agua.

5. Los copolímeros representados en la figura 3 por la superficie 4 8 9 10 se reivindican con preferencia ya que se destacan por su compatibilidad especialmente buena con muchos polímeros técnicamente importantes.

10. Los productos de reacción según la presente invención son especialmente adecuados como agentes de espesamiento para pastas de estampación, especialmente según el procedimiento de la publicación de la solicitud de patente alemana 2 014 763, como estabilizadores del brillo para hilos y películas de modacrilato.

15. Los índices de viscosidad $[\eta]$ indicados en los ejemplos a continuación se determinan, siempre que no se indique otra cosa, a 25°C en dimetilformamida.

20. La composición química de los polímeros descritos en los ejemplos se determinó de los valores (C, H, N, -OCH₃, etc.) obtenibles por análisis elemental. Por titración se puede determinar también el contenido en ácido acrílico.

La suma de las proporciones de los componentes constituidores del polímero suministra por lo tanto en general unos valores que difieren de un 10 %.

EJEMPLO 1

25. Se hacen reaccionar 240 g. de poliacrilato de metilo (peso molecular $M_v = 250\ 000$), disueltos en 1360 g. de dimetilformamida anhidro, con 140 g. de dimetilamina en un autoclave con agitador, de titanio, de 3 litros de capacidad. El exceso molar en dimetilamina asciende a un 10 %. Con una temperatura de
30. reacción de 180°C aumenta la presión interior en el recipiente



- de reacción primeramente a 20 atmósferas y baja entonces, según aumenta el grado de reacción, hasta unas 14 atmósferas. Después de 10 horas se aísla una solución de reacción débilmente teñida de amarillo de la que se obtiene un polímero de la siguiente composición: N,N-dimetilacrilamida, 72,0% en peso, ácido acrílico, 19,5% en peso, acrilato de metilo, 8,5% en peso.

5.

El producto de reacción, con un índice de viscosidad DMF = 0,97, se disuelve claramente en metanol y agua.

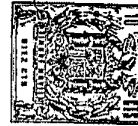
EJEMPLOS 2 - 9

10.

Como descrito en el ejemplo 1, se hacen reaccionar en los ensayos a continuación, soluciones de poliácrlato de metilo al 15% en dimetil formamida (peso molecular del polimetilacrilato $M_v = 250\ 000$) bajo las condiciones indicadas en el resumen y esto en cada caso con 1,1 mol-equivalentes de dimetilamina.

15.

EJEMPLO	2	3	4	5	6	7	8	9
<u>Condiciones de reacción</u>								
Temperatura de reacción [°C]	100	120	140	150	160	170	180	200
Duración de la reacción [horas]	10	10	10	10	10	10	10	10
<u>Producto de reacción:</u>								
Contenido en N, N dimetilacrilamida [% en peso]	3,5	12,7	28,5	53,2	69,3	69,0	71,8	75,3
Contenido en ácido [% en peso]	15,3	25,3	39,3	31,5	24,8	22,1	19,7	18,1
Contenido en acrilato de metilo [% en peso]	82,0	63,5	30,5	18,1	8,1	8,0	7,9	6,6
Índice de viscosidad [DMF]	1,01	2,17	1,32	1,16	1,01	0,94	0,97	0,86



EJEMPLOS 10-14

Los ensayos representados en la tabla a continuación se efectúan en un autoclave provisto de agitador, de acero VA, de 6 litros. El recipiente de reacción se liberó de humedad mediante calentamiento y evacuación. Después se llenó en cada caso con 4000 g. de una solución de anhídrido, al 15% de poliacrilato de metilo en dimetilformamida (peso molar del polimetilacrilato $M_v = 240\ 000$) y después de alcanzarse la temperatura de reacción prevista en cada caso se dosificó en el plazo de 10 minutos 440 g. de dimetilamina (1,4 mol-equivalentes). La composición del polímero en dependencia de la duración de la reacción se determinó mediante tomas de muestras y esto después de una reacción de 1, 2, 3, 4, 6, 8 y 10 horas.

Ejemplo	Duración de la reacción (horas)	Composición del polímero $R = N \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ \\ -CH_2-CH-C-R \\ \boxed{\% \text{ en peso}} \end{matrix}$	
			R = -OH	R = -OCH ₃
10 <u>100°C</u>	1,0	1,2	4,2	95,0
	2,0	1,5	6,2	89,2
	3,0	2,5	8,5	90,5
	4,0	2,7	10,6	86,5
	6,0	3,1	14,9	80,3
	8,0	5,2	18,8	78,0
	$\boxed{2}$ DMF=1,4 10,0	5,0	22,2	72,6
11	1,0	3,5	8,2	86,5
	2,0	7,75	14,5	76,5
	3,0	10,3	17,0	71,1



Ejemplo	Duración de la reacción (horas)	Composición del polímero R = N(CH ₃) ₃	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{R} \end{array} \right] \text{ \% en peso}$	
			R = -OH	R = -OCH ₃
<u>120°C</u>	4,0	10,7	21,1	69,0
	6,0	11,3	26,0	60,3
	8,0	15,9	29,0	53,0
	[η] DMF= 1,65 10,0	17,7	34,8	48,0
12	1,0	9,2	19,0	72,7
	2,0	20,3	31,9	49,6
	<u>140°C</u> 3,0	26,5	35,5	40,2
	4,0	30,4	38,2	29,4
	6,0	38,2	42,1	19,5
	8,0	39,8	46,1	15,1
	[η] DMF=1,13 10,0	42,3	45,3	11,8
13	1,0	33,2	34,5	32,8
	2,0	40,0	38,2	21,3
	3,0	54,1	35,5	13,5
	<u>160°C</u> 4,0	55,5	34,0	8,9
	6,0	64,2	30,5	4,9
	8,0	67,8	28,5	4,5
	[η] DMF=0,62 10,0	69,0	26,1	4,0
14	1,0	68,1	25,2	7,0
	2,0	75,1	22,3	3,6
	3,0	80,1	16,8	4,0
	<u>180°C</u> 4,0	83,5	15,5	4,3
	6,0	83,5	14,8	4,1
	8,0	82,8	14,4	4,5
	[η] DMF=0,49 10,0	83,0	14,1	3,9



413525

EJEMPLO 15

5. Un autoclave agitador de acero VS de 100 litros se alimenta con 60 Kg. de solución de anhídrido al 15% de poliacrilato de metilo ($M_v = 250\ 000$) en dimetilformamida. A 190°C y una velocidad de agitación de 60 r.p.m. se bombean en forma continua en el recipiente de reacción ahora herméticamente cerrado 9,4 kg. = 13,5 litros de dimetilamina (2,0 mol-equivalentes).

10. Velocidad de dosificación: 4,5 litros/hora; duración de la dosificación: 3,0 horas.

15. El preparado de reacción se mantiene después durante otras 5 horas a 190°C . Después de un periodo de enfriamiento se pueden retirar los componentes amínicos presentes en la mezcla de reacción por destilación y/o por un tratamiento con un intercambiador de iones ácido. El producto de reacción polímero con la viscosidad en solución $[\eta]_{\text{DMF}} = 0,41$ muestra la siguiente composición: N,N-dimetilacrilamida, 94,5% en peso; ácido acrílico, 6,55% en peso; y acrilato de metilo, 0,55% en peso.

EJEMPLO 16

20. En un autoclave provisto de agitador, de titanio, de 3 litros, se hacen reaccionar, a 190°C , 1500 g. de una solución al 15% de poliacrilato de butilo en dimetilformamida (peso molecular del polibutilacrilato $M_v = 210\ 000$) con 110 g. de dimetilamina (1,4 mol-equivalentes). Después de 8 horas se puede obtener de la solución de reacción débilmente teñida de amarillo, por precipitación con agua, un terpolímero de la siguiente composición: acrilato de butilo, 71,4% en peso; N,N-dimetilacrilamida, 22% en peso; y ácido acrílico, 7,5% en peso. $[\eta]_{\text{DMF}} = 0,78$. El copolímero aislado se disuelve en

25. metanol, pero es insoluble en agua.

30.



413525



EJEMPLOS 17 - 27

Según el ejemplo 1 se hacen reaccionar soluciones al 15% de poliacrilato de metilo en dimetilformamida (peso molecular del poliacrilato de metilo $M_v = 250\ 000$) en cada caso con 1,4 mol-equivalentes de las siguientes aminas secundarias.

Después de una reacción de 8 horas a 180°C se pueden aislar copolímeros que se caracterizan por sus índices de viscosidad y sus composiciones como sigue:

Componente amina H-N $\begin{matrix} / R_1 \\ \backslash R_2 \end{matrix}$	Composición del polímero: $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$ % en peso				Viscosidad DMF
	X = $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	X = $-\text{N} \begin{matrix} / R_1 \\ \backslash R_2 \end{matrix}$	X = $-\text{OH}$	X = $-\text{OCH}_3$	
17) $R_1=R_2=\text{metilo}$	85,2		12,7	3,3	0,57
18) $R_1=R_2=\text{etilo}$	64,0	19,7	13,5	3,3	0,54
19) $R_1=R_2=\text{n-pro-pilo}$	62,4	20,9	12,05	4,2	0,56
20) $R_1=R_2=\text{n-bu-tilo}$	62,25	16,35	15,3	6,1	0,53
21) $R_1=R_2=\text{isobu-tilo}$	56,1	12,7	19,25	11,9	0,50
22) $R_1=\text{etilo},$ $R_2=\text{ciclohe-xilo}$	51,2	22,8	15,7	10,3	0,48
23) $R_1=R_2=\text{ciclohexilo}$	28,5	13,7	15,42	42,4	0,44
24) H-N  O	62,7	20,4	12,4	4,4	0,56
25) n = 4	59,8	21,7	12,0	6,4	0,56
26) n = 5 H-N  (CH ₂) _n	71,2	14,2	11,0	3,6	0,56
27) n = 6	63,7	20,1	12,6	3,6	0,82



Componente amina $\text{H}-\text{N} \begin{cases} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{cases}$	Composición del polímero: $-\text{CH}_2-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$ % en peso			Viscosidad $[\eta]$ DMF
	$\text{X} = -\text{N} \begin{cases} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{cases}$	$\text{X} = -\text{OH}$	$\text{X} = -\text{OCH}_3$	
28) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Metilo}$	72,2	23,1	6,4	0,92
29) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Etilo}$	71,5	16,1	14,3	0,52
30) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{n-Propilo}$	70,8	14,5	15,0	0,53
31) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{n-Butilo}$	63,3	15,1	22,9	0,5
32) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{isobutilo}$	48,4	13,1	38,2	0,58
33) $\text{R}_1 = \text{Etilo}$, $\text{R}_2 = \text{Ciclohexilo}$	61,4	18,2	22,5	0,52
34) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Ciclohexilo}$	41,8	16,3	43,5	0,7
35) $n=4$	79,7	13,2	6,9	0,25
36) $\text{H}-\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} (\text{CH}_2)_n$ $n=5$	80,2	18,8	4,7	0,55
37) $n=6$	74,6	19,1	3,5	1,14
38) $\text{H}-\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{O}$	81,5	17,3	1,9	0,28
39) $\text{H}-\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{S}$	75,3	18,4	6,9	0,64
40) $\text{H}-\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{N}-\text{CH}$	61,2	ca. 25,0	13,7	0,98

EJEMPLOS 28-40

Según el ejemplo 1 se hacen reaccionar soluciones al 15% de poliacrilato de metilo en N-metilpirrolidona (peso molecular del polimetilacrilato: $M_v = 250\ 000$) en cada caso con 1,4 mol-equivalentes de las aminas siguientes: Después de una reacción de 8 horas a 180°C se pueden aislar terpolímeros que se caracterizan por sus composiciones químicas y sus índices de

415525



viscosidad como sigue.

EJEMPLO 41

5. 50 g. de poliacrilato de metilo (peso molecular $M_v = 130\ 000$ disueltos en 450 g. de tolueno se hacen reaccionar a 18-20°C con 82,5 g de metilestearilamina (0,5 mol-equivalentes) en un autoclave de acero VA provisto de agitador de 1,3 litros. Después de 10 horas se aísla de la solución de reacción débilmente teñida de amarillo, después de separar el componente acrílico no reaccionado, un copolímero de la siguiente composición:
10. N-metil-N-estearil-acrilamida, 66,0% en peso, acrilato de metilo, 31,5% en peso, ácido acrílico, 3,5% en peso, benceno = 0,39.

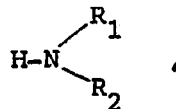
N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente citadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania,
20. en 11 de abril de 1972 bajo el número P 22 17 334,8 y en 1 de febrero de 1973, bajo el número P 23 04 891,1, acogéndose 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
25. por 20 años en España sobre "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS N,N-DISUSTITUIDOS QUE CONTIENEN ACRILAMIDA", caracterizándose por lo siguiente:

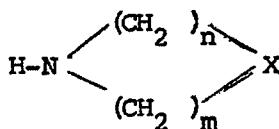
30. 1a.-"Procedimiento para la obtención de copolímeros N,N-disustituídos que contienen acrilamida", por reacción de poliacrilatos de alquilo con aminas secundarias, caracterizado



porque se hacen reaccionar poliacrilatos de alquilo C₁-C₄ con aminas de fórmula

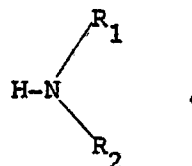


5. en la que R₁ y R₂ significan restos de alquilo C₁-C₁₈, iguales o diferentes y/o restos de cicloalquilo C₃-C₁₈ o con aminas de fórmula



10. en la que n y m son valores numerales de 1 - 11 y X significa -CH₂-, -O-, -S- ó N-CH₃, a temperaturas de 100 - 250°C, en disolventes apróticos, a presiones de 0 - 100 atmósferas.

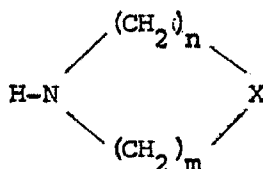
15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar poliacrilatos de alquilo C₁-C₄ con aminas de fórmula



20. en la que R₁ significa un resto de alquilo C₁-C₂ y R₂ significa un resto de alquilo o cicloalquilo con 3 - 18 átomos de carbono.

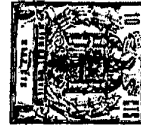
3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R₁ y R₂ significan restos de alquilo C₁-C₄ iguales o diferentes.

25. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean aminas cíclicas de fórmula



Handwritten signature

- 41-3525



en la que n y m son valores numerales de 1 -3 y X significa -CH₂-, -O-, -S- ó N-CH₃.

5º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en dimetilformida, dimetilacetamida ó N-metilpirrolidona como disolvente.

6º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas de 160 - 210°C.

7º Procedimiento para la obtención de copolímeros N,N-disustituídos que contienen acrilamida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

23 JUN. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEDO Y COMPAÑIA

Por Elmer L. Goeta Fernández

413525 413525

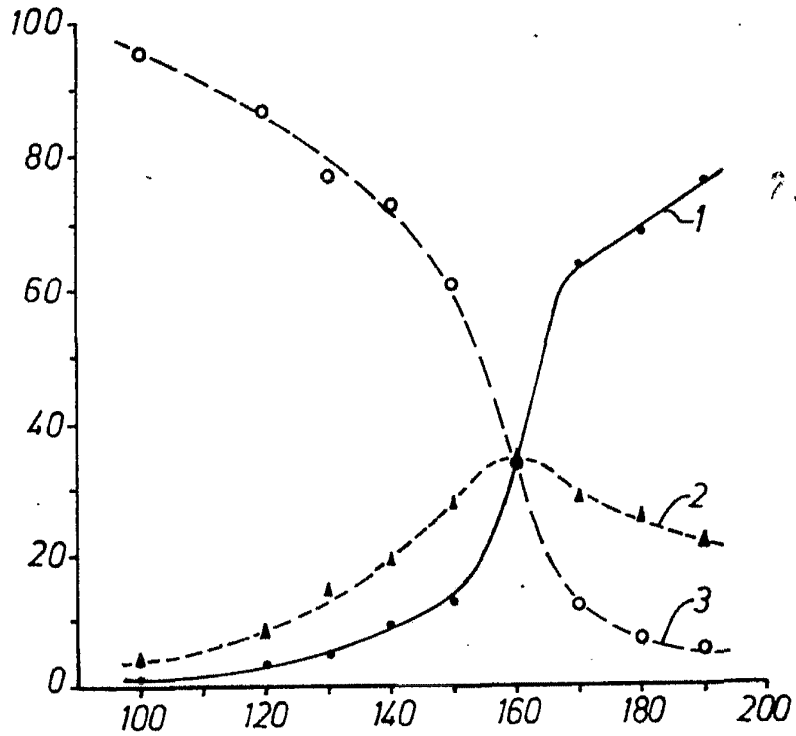


FIG. 1

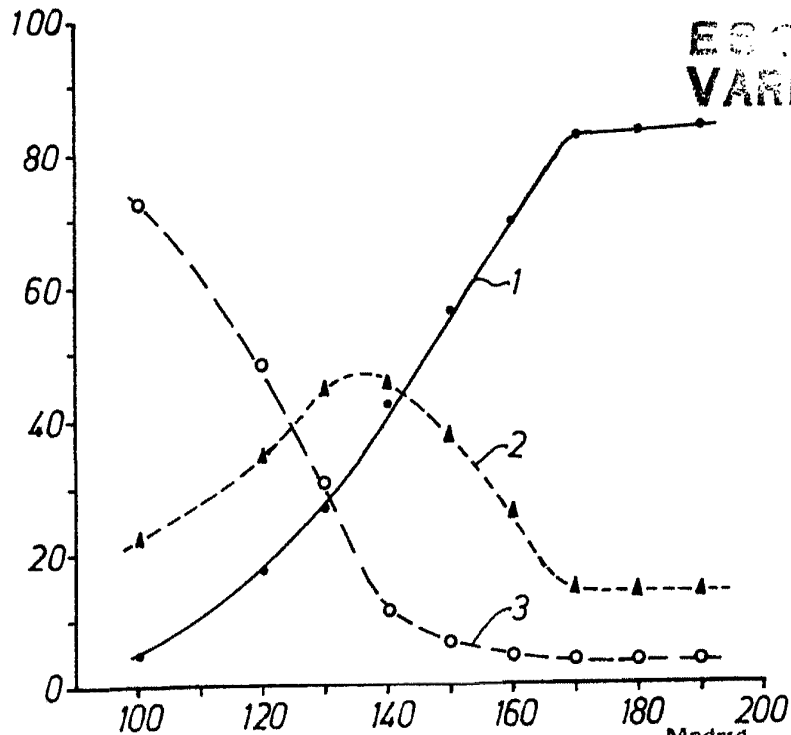


FIG. 2

ESCALA
VARIABLE

29 JUN 1973

J. GOMEZ ACEBO Y INOUE
p. p. Firmador: L. Gaeta Fernández

[Handwritten signature]

413325

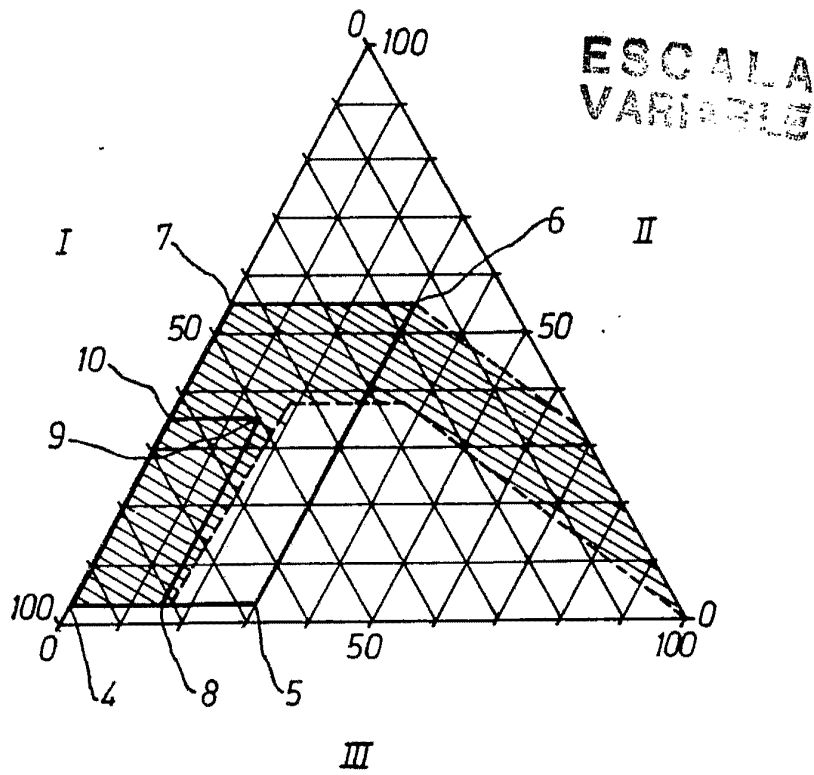


FIG. 3

73 JUN. 1973

Madrid

A. GÓMEZ ACEBO Y MURBE
p. p. Firmado: L. Costa Fernández