

72-13-SPA  
EX-GB-II

Int. Cl.² C08F

nº 435.938

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a

favor de:  
**CONCEDIDA**

25 MAR. 1977

una corporación organizada bajo las leyes  
del Estado de Delaware, Estados Unidos de  
América, domiciliada en Independence Mall  
West, Filadelfia, U.S.A., relativa a:

"METODO DE CURAR POLIMEROS"

=====

Inventores: Graham Swift y Harry Joseph Cenci

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº  
454.645 de fecha 25 Marzo 1974.

MEMORIA DESCRIPTIVA

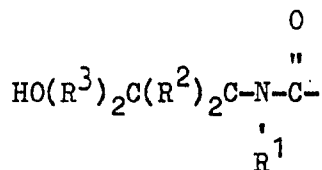
Esta invención se refiere a un nuevo método para curar o reticular polímeros que tienen grupos carboxi o anhídrido por tratamiento de los polímeros con una beta-hidroxi-  
5. alquilamida o un polímero preparado a partir de una beta-hidroxi-  
alquilamida (I, infra). La invención abarca también los polímeros autocurantes que contienen funcionalidad carboxi y beta-hidroxi-  
alquilamida, aspecto que, si bien no se reivindica, se mantiene en la descripción para facilitar la comprensión de aquélla. -----  
10.

Los estudios demuestran que las beta-hidroxi-  
alquilamidas empleadas en esta invención son eficaces agentes de cura para polímeros que contienen carboxi y anhídrido y que pueden emplearse sin necesitar catalizadores. Además, las beta-  
15. ta-hidroxi-  
alquilamidas son solubles en una amplia gama de disolventes, incluyendo el agua. Esta solubilidad en el agua es especialmente deseable debido a que elimina la necesidad de emplear disolventes orgánicos, incluso relativamente no tóxicos, que frecuentemente demuestran ser perjudiciales  
20. cuando se emplean durante un largo período de tiempo. Además, es relativamente simple preparar variaciones de estructura de las beta-hidroxi-  
alquilamidas de modo que se puede obtener un rendimiento óptimo de reticulación para un esqueleto poli

mérico dado. -----

Según la invención se provee una reacción de reticulación en la que se hacen reaccionar grupos carboxilo y/o anhídrido con grupos de la fórmula: -----

5.

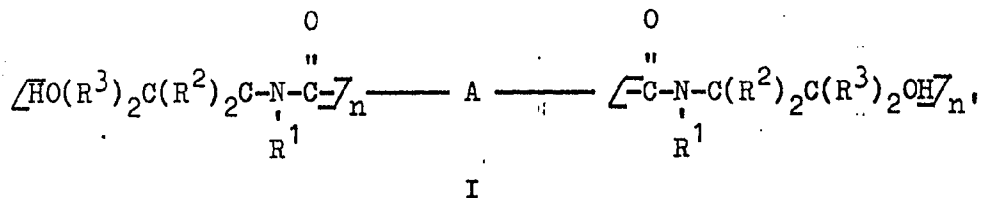


en la cual R<sup>1</sup> es hidrógeno, alquilo inferior o hidroxialquilo inferior, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son radicales iguales o diferentes elegidos de entre hidrógeno y alquilo inferior de cadena recta o ramificada o uno de los radicales R<sup>2</sup> y uno de los radicales R<sup>3</sup> pueden estar unidos conjuntamente con los átomos de carbono a los que están fijados para formar cicloalquilo. --

10.

El procedimiento de curación y de reticulación de los polímeros que contienen carboxi y anhídrido comprende tratar el polímero con una beta-hidroxialquilamida de la fórmula: -----

15.

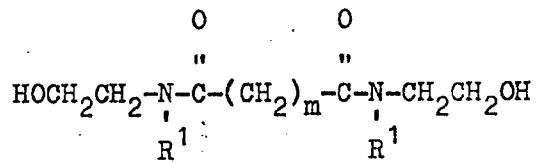


en la cual A es un enlace, hidrógeno o un radical orgánico monovalente o polivalente derivado de un radical alquilo saturado o no saturado en que el radical alquilo contiene 1-60

- átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, eicosilo, triacontilo, tetracontilo, pentacontilo, hexilcontilo y similares; arilo, por ejemplo arilo mono- y dinuclear, tal como fenilo, naftilo y similares; trialquilenamino inferior, tal como trimetilenamino, trietilenamino y similares; o un radical insaturado que contiene uno o más grupos etilénicos  $\text{>C=C<}$  tal como etenilo, 1-metiletenilo, 3-butenilo-1,3-diilo, 2-propenilo-1,2-diilo; carboxialqueno inferior, tal como 3-carboxi-2-propenilo y similares; alcoxicarbonilo inferior alqueno inferior tal como 3-metoxicarbonil-2-propenilo y similares;  $R^1$  es hidrógeno, alquilo inferior de 1-5 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo y similares o hidroxialquilo inferior de 1-5 átomos de carbono, tal como hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, 3-hidroxibutilo, 2-hidroxi-2-metilpropilo, 5-hidroxipentilo, 4-hidroxipentilo, 3-hidroxipentilo, 2-hidroxipentilo y los isómeros de pentilo;  $R^2$  y  $R^3$  son radicales iguales o diferentes elegidos de entre hidrógeno y alquilo inferior de cadena recta o ramificada de 1-5 átomos de carbono o uno de los radicales  $R^2$  y uno de los radicales  $R^3$  pueden estar unidos para formar, conjuntamente con los átomos de carbono, cicloalquilo, tal como ciclopentilo, ciclohexilo y similares;  $n$  es un entero que tiene un valor de 1 ó 2 y  $n'$  es un entero que tiene un valor de 0 a 2 ó, cuando  $n'$  es 0, un polímero o copolímero (es decir  $n$  tiene un valor mayor de 1 y preferentemente de 2-10) formado a partir de la beta-hidroxialquilamida cuan
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

do A es un radical insaturado. - - - - -

Los compuestos preferidos para curar los polímeros que contienen carboxi o anhídrido son los de la siguiente fórmula: - - - - -



Ia

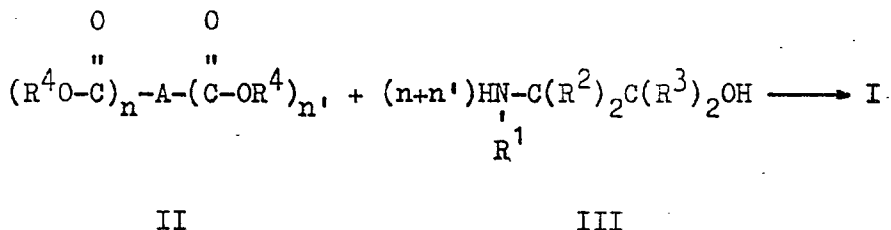
5. en la cual R<sup>1</sup> es como se ha definido anteriormente y m es un entero de 0-8. Se prefieren estos compuestos debido a su excelente solubilidad en agua y a su rápida reactividad con grupos carboxi y anhídrido y también debido a que las películas reticuladas preparadas con estos compuestos tienen buenas propiedades de resistencia a la intemperie. Además, los
10. precursores son fácilmente obtenibles. - - - - -

Se prefieren especialmente los compuestos en los cuales R<sup>1</sup> es metilo o hidroxietilo y m es un entero de 2 a 8.

15. Las beta-hidroxialquilamidas (I, supra) son compuestos conocidos o pueden prepararse tratando un éster de la Fórmula II (infra) con una amina de la Fórmula III (infra) a una temperatura del orden de aproximadamente la ambiente hasta unos 200°C. Opcionalmente, puede emplearse un catalizador, por ejemplo metóxido o butóxido potásico y similares; alcóxidos de amonio cuaternario, tales como metóxido de tetrametil
- 20.

amonio y similares; hidróxidos de metales alcalinos y de amonio cuaternario en una cantidad del orden de 0,1 a 1,0% en peso, basado en el peso del éster. La reacción se realiza preferentemente a elevadas temperaturas. La siguiente ecuación ilustra este proceso: - - - - -

5.



en la cual A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, n y n' son como se han definido anteriormente y R<sup>4</sup> es alquilo inferior con 1-5 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, n-butilo, terc-butilo, pentilo y similares. - - - - -

10.

Los ésteres (II, supra) empleados anteriormente son compuestos conocidos o se preparan por esterificación del correspondiente ácido por medio de procesos normales de esterificación, bien conocidos por los entendidos en la técnica. Entre los ácidos preferidos que pueden emplearse se ha

15.

llan el ácido oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, acelaico, sebácico y similares y sus derivados alquilo. También pueden emplearse ácidos dímeros y trímeros y mezclas de los mismos preparadas por la polimerización de ácidos grasos con C<sub>18</sub>, tales como un ácido dímero

20.

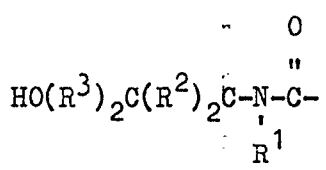
con 2 grupos carboxi, 36 átomos de carbono y un peso molecular aproximado de 565, o un ácido trímero con tres grupos

carboxi, 54 átomos de carbono y un peso molecular aproximado de 850. - - - - -

Algunos ejemplos representativos de las aminas que pueden emplearse incluyen 2-aminoetanol, 2-metilaminoetanol, 5. 2-etilaminoetanol, 2-n-propilaminoetanol, 2,2'-iminodietanol, 2-aminopropanol, 2,2'-iminodiisopropanol, 2-aminociclohexanol, 2-aminociclopentanol, 2-aminometil-2-metiletanol, 2-n-butilaminoetanol, 2-metilamino-1,2-dimetiletanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 2-amino-10. 2-etil-1,3-propanodiol y 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol. - - - - -

En una realización de la invención se provee una composición curable que comprende un polímero que tiene grupos procedentes de una o ambas de las categorías (a) de carboxilo y/o anhídrido y (b) - - - - -

15. .



en la cual R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se han definido anteriormente, y si el polímero contiene grupos procedentes de sólo una de estas categorías por lo menos un polímero y/o compuesto que contiene por lo menos un grupo de la otra categoría. - -

20.

Para provocar la curación del polímero que contiene carboxi o anhídrido, la beta-hidroxialquilamida (I) o su polímero se mezcla con dicho polímero a una relación del or-

- den de unas 0,5 a unas 2 partes de funciones hidroxil por una parte de función carboxil o anhídrido. Se prefiere una relación de 1:1 de función carboxil a hidroxil y una relación de 0,5:1 de función anhídrido a hidroxil. Pueden emplearse relaciones de fuera de las gamas anteriores pero el rendimiento de reticulación se reduce en gran manera. Para el uso con polímeros de disolución, el reticulante se disuelve directamente en la disolución polimérica con o sin disolvente. Los disolventes que pueden emplearse incluyen los aromáticos, tales como tolueno, xileno y similares, los alifáticos, tales como heptano, octano y similares, el agua, la dimetilformamida, el dimetilsulfóxido y también los disolventes halogenados, los éteres, los ésteres y los alcoholes, según la solubilidad de los reticulantes particulares. Las beta-hidroxiamidas (I) son especialmente útiles debido a que pueden emplearse sin ningún disolvente o en disolución acuosa para proporcionar recubrimientos termoendurecibles no contaminantes. Las disoluciones acuosas se preparan a partir de las sales de los ácidos carboxílicos, por ejemplo sales amina tales como dimetilaminoetanol, trimetilamina, trietilamina, dietanolamina, metiletanolamina, las aminas de la Fórmula III o las sales amónicas y similares. Cuando se aplican películas por colado o pulverización de disoluciones acuosas, se elimina la contaminación de la atmósfera que tiene lugar cuando se emplean disolventes orgánicos. Esta ventaja de las beta-hidroxiamidas (I) es importante incluso cuando se preparan recubrimientos en polvo, dado que no es necesario tomar precauciones especiales con respecto al disolvente acuoso. Para
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

5. preparar los recubrimientos en polvo, se emplean formulaciones acuosas tales como las descritas para los polímeros de emulsión o disolución, o disoluciones en disolventes orgánicos adecuados para el secado por liofilización, tales como dioxano y benceno, o para el secado por atomización; por ejemplo se emplean tolueno o cloruro de metileno y el recubrimiento en polvo se aísla por secado por liofilización o secado por atomización. - - - - -

10. El polímero que contiene la beta-hidroxi alquilamida (I) se cura por calentamiento a una temperatura del orden de 125° a unos 400°C y, preferentemente, del orden de 125° a 175°C, durante un período de tiempo del orden de unos 0,5 a unos 30 minutos. No es necesario emplear un catalizador para efectuar el curado. - - - - -

15. Esta invención abarca todos los polímeros que contienen carboxi o anhídrido. Los ejemplos de los monómeros preferidos que pueden incorporarse en el esqueleto polimérico y reticularse con las beta-hidroxi alquilamidas (I, supra) incluyen ácidos monocarboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y similares, ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como ácido maleico, ácido 2-metilmaleico, ácido itacónico, ácido 2-metilitacónico, ácido alfa, beta-metilenglutárico y similares, anhídridos insaturados, tales como anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido acrílico, anhídrido metacrílico y similares. -

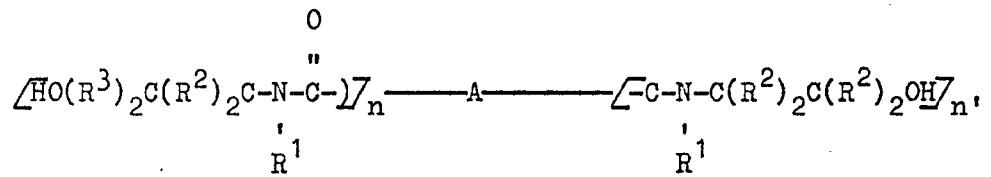
25. Los polímeros que contiene las beta-hidroxi alquila

- midas pueden utilizarse como recubrimientos, incluyendo recubrimientos industriales para fines generales, recubrimientos para maquinaria y equipo, especialmente recubrimientos para metales, tales como para latas, instrumentos, automóviles y similares. Además, las beta-hidroxi alquilamidas pueden utilizarse para formar películas, fibras, pinturas, lacas, barnices, solados sin costura, calafateados o impregnantes tales como adhesivos para materiales naturales y sintéticos, como papel, textiles, madera, plásticos, metal y cuero; como aglomerantes para géneros no tejidos, en la preparación de tintas y en todos los campos en los que actualmente se emplean los acabados de epoxi y melamina. - - - - -
- 5.
- 10.

- Resultará evidente de esta exposición que cuando se preparan copolímeros que contienen beta-hidroxi alquilamidas (I, supra) con monómeros que contienen carboxi, se obtendrá un polímero autocurante y que, cuando se preparen sin monómeros que contengan carboxi o anhídrido la curación del copolímero puede efectuarse por tratamiento de dichos copolímeros con ácidos o anhídridos, tales como los ácidos saturados mencionados anteriormente en la preparación de los ésteres de la Fórmula II y los anhídridos saturados, tales como succínico, glutárico, ftálico, tetrahidronaftálico, 1,2,4,5-bencentetracarboxílico y similares. - - - - -
- 15.
- 20.

- En su aspecto reivindicado, la invención consiste en un método de curar polímeros, caracterizado porque incluye; - - - - -
- 25.

(1) tratar polímero que contiene uno o más grupos carboxi o anhídrido o sales de dichos grupos carboxi, con una beta-hidroxi alquilamida de la fórmula: - - - - -



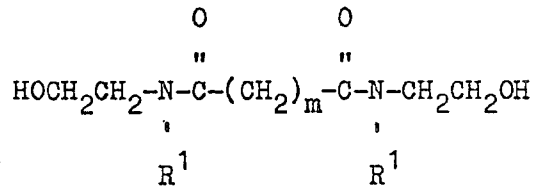
5. en la cual A es un enlace, hidrógeno, un radical orgánico monovalente o polivalente derivado de un alquilo saturado o insaturado que contiene de 1 a 60 átomos de carbono, arilo, trialquilenamino inferior, un radical insaturado, carboxialqueno inferior o alcoxicarbonilo inferior alqueno inferior; R<sup>1</sup> es hidrógeno, alquilo o hidroxialquilo inferiores;

10. R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son radicales iguales o diferentes elegidos de entre hidrógeno y alquilo inferior de cadena recta o ramificada o uno de los radicales R<sup>2</sup> y uno de los radicales R<sup>3</sup> pueden estar unidos conjuntamente con los átomos de carbono a los que están fijados para formar cicloalquilo; n es un entero igual a 1 ó 2 y n' es un entero de 0 a 2, siendo R<sup>1</sup> hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) cuando n' es 0, o cuando n' es 0 y n tiene un valor mayor de 1, con un polímero o copolímero diferentes formados a partir de la beta-hidroxi alquilamida cuando A es un radical etilénicamente insaturado o - - - - -

20. (2) tratar polímero formado a partir de la anterior beta-hidroxi alquilamida cuando A es un radical etilénicamente insaturado con un ácido o anhídrido y entonces calentar el conjunto a una temperatura de 125 a 400°C hasta que se cure el

polímero. - - - - -

Según otra característica el método comprende tratar polímeros que contienen carboxi o anhídrido con una beta-hidroxi alquilamida inferior de la fórmula: - - - - -



5. en la cual R<sup>1</sup> es hidrógeno, alquilo inferior o hidroxialquilo y m es un entero de 0-8, y calentar entonces la mezcla a una temperatura del orden de unos 125° a unos 400°C durante 0,5 a 30 minutos. - - - - -

10. Según otra característica el método comprende tratar un polímero que contiene carboxi o anhídrido con la beta-hidroxi alquilamida citada, a una relación del orden de unas 0,5 a unas 2 partes de función hidroxil por 1 parte de función carboxi o anhídrido y calentar entonces la mezcla a una temperatura del orden de unos 125° a unos 175°C durante 0,5 a 30 minutos. - - - - -
- 15.

20. Según otra característica el método comprende, para curar un polímero que contiene carboxi o anhídrido, tratar dicho polímero con la beta-hidroxi alquilamida citada, a una relación de 1:1 de función hidroxil a carboxi o a una relación de 1:0,5 de función hidroxil a anhídrido y calentar entonces la mezcla a una temperatura del orden de unos 125° a

unos 175°C, durante 0,5 a 30 minutos. - - - - -

5. Según otra característica el método comprende emplear un disolvente elegido de entre un aromático, alifático, agua, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, éter, éster o alcohol. - - - - -

Según otra característica dicho disolventes es agua. - - - - -

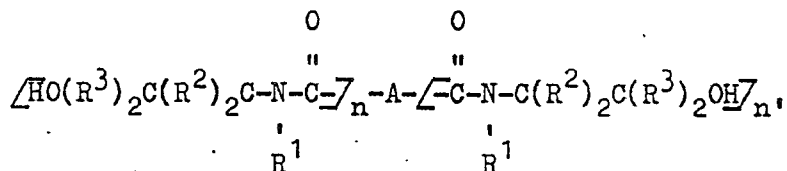
10. Según otra característica el polímero que contiene carboxi o anhídrido se prepara con un monómero elegido de un ácido monocarboxílico insaturado, un ácido dicarboxílico insaturado o un anhídrido insaturado. - - - - -

15. Según otra característica el polímero que contiene carboxi o anhídrido se prepara con un monómero elegido de entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico, ácido itacónico, ácido 2-metilitacónico, ácido beta-metilenglutárico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido acrílico o anhídrido metacrílico. - - - - -

20. Según otra característica y para curar polímero formado a partir de la beta-hidroxiálquilamida, el método comprende tratar dicho polímero con un ácido elegido de entre el oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, acelaico y sebácico o un anhídrido elegido del succínico, glutárico, ftálico, tetrahidronaftálico y

1,2,4,5-bencentetracarboxílico. - - - - -

Según otra característica el método comprende tratar un copolímero en el que uno de los monómeros es una beta-hidroxi alquilamida de la fórmula: - - - - -



5. en la cual A es un radical insaturado; R<sup>1</sup> es hidrógeno, alquilo inferior o hidroxi alquilo; R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son radicales iguales o diferentes elegidos de entre hidrógeno y alquilo inferior de cadena recta o ramificada o uno de los radicales R<sup>2</sup> y uno de los radicales R<sup>3</sup> pueden estar unidos conjuntamente
10. con los átomos de carbono a los que están fijados para formar cicloalquilo; n es un entero igual a 1 ó 2 y n' es un entero de 0 a 2 ó, cuando n' es 0 y n tiene un valor mayor de 1, un copolímero formado a partir de la beta-hidroxi alquilamida cuando A es un radical insaturado; y entonces calentar
15. la mezcla a una temperatura del orden de unos 125° a unos 400°C, durante 0,5 a 30 minutos, con un ácido elegido de entre el oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, acelaico y sebácico o un anhídrido elegido del succínico, glutárico, ftálico, tetrahidronaftálico y
20. 1,2,4,5-bencentetracarboxílico. - - - - -

Siguen a continuación ejemplos de las beta-hidroxi alquilamidas (I) y de polímeros que pueden emplearse en esta

invención. Sin embargo, los ejemplos son solamente ilustrati-  
vos y resultará evidente para los entendidos en la técnica  
que pueden emplearse otras beta-hidroxialquilamidas y otros  
polímeros de las mismas, comprendidos por la Fórmula I,

5. supra, y también otros polímeros que contengan carboxi y  
anhídrido, de una manera análoga, para proporcionar polímeros  
reticulados. - - - - -

EJEMPLO 1 - Bis/N-metil-N(beta-hidroxietil)/sebacamida

10. Se calientan 2-metilaminoetanol (150 g), metóxido  
sódico (1,0 g) y sebacato de dimetilo (230,0 g) bajo una at-  
mósfera de nitrógeno en un matraz de cuatro cuellos y 1 li-  
tro, provisto de termómetro, agitador y cabezal de destila-  
ción. El calentamiento se controla de modo que la temperatu-  
ra del cabezal permanezca dentro del orden de 60°-70°C a me-  
15. dida que se elimina el metanol. Cuando cesa el desprendimien-  
to del metanol, el matraz de reacción se enfría y el residuo  
sólido cremoso se recristaliza a partir de metanol/acetona//  
50/50% en peso. El producto, bis/N-metil-N(beta-hidroxie-  
til)/sebacamida, p.f. 78°-80°C, contiene 0,25% en peso de  
20. 2-metilaminoetanol libre, según se determina por titulación  
potenciométrica. - - - - -

Análisis elemental para  $C_{16}H_{32}N_2O_4$

Calculado: C, 60,73; H, 10,19; N, 8,85

Hallado: C, 60,35; H, 10,17; N, 8,49

EJEMPLO 2 - Bis[N-metil-N(beta-hidroxietil)]glutaramida

Se disuelven 2-metilaminoetanol (75 g), metóxido  
 5. sódico (0,4 g) y glutarato de dimetilo (80,1 g) en metanol  
 (128 g) y se dejan reaccionar durante 72 horas a 25°C. Se eli-  
 mina metanol a una temperatura inferior a 30°C bajo una pre-  
 sión de 20 mm Hg. El producto líquido resultante es de aspec-  
 to amarillo pálido y contiene 0,8% en peso de 2-metilamino-  
 etanol, según se determina por titulación potenciométrica. Es  
 10. te material, bis[N-metil-N-(beta-hidroxietil)]glutaramida, es  
 aceptable para el uso en reacciones de reticulación. - - - -

Análisis elemental para  $C_{12}H_{24}N_2O_4$   
 Calculado: C, 53,6; H, 9,0; N, 11,4  
 Hallado: C, 53,2; H, 9,5; N, 10,7

15. Siguiendo substancialmente el proceso del Ejemplo 1  
 y substituyendo el sebacato de dimetilo y el 2-metilaminoeta-  
 nol mencionados en aquél por el éster y la amina apropiados,  
 se preparan otros agentes de curado según esta invención. La  
 siguiente ecuación, considerada conjuntamente con la Tabla I,  
 ilustra los materiales de partida y los agentes de curación  
 20. obtenidos. - - - - -

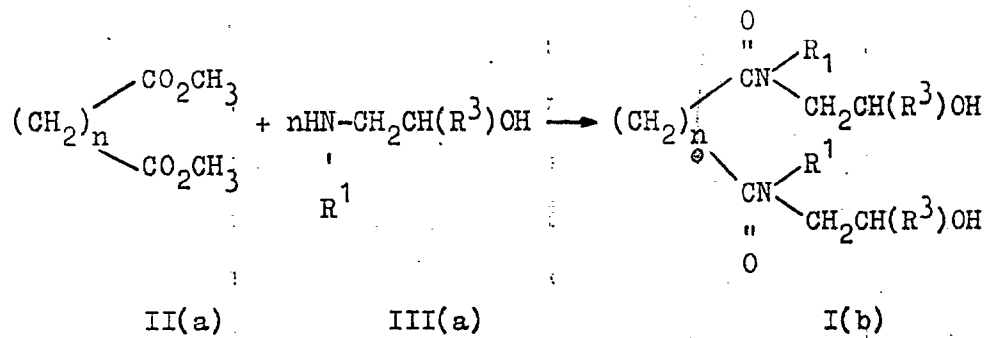


TABLA I

Ej. N <sup>o</sup>	n	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	Punto de fusión °C	Análisis elemental			
					C	N	H	
3	2	-CH <sub>3</sub>	H	101-104	Calcdo.	51,7	8,7	12,1
					Hallado	51,6	8,8	12,0
4	2	H	-CH <sub>3</sub>	117-120	Calcdo.	51,7	8,7	12,1
					Hallado	51,5	8,6	11,9
5	4	H	H	98-100	Calcdo.	51,7	8,9	12,1
					Hallado	51,5	8,6	12,0
6	4	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H	128-130	Calcdo.	52,5	8,8	8,7
					Hallado	52,6	8,9	8,6
7	4	H	-CH <sub>3</sub>	99-102	Calcdo.	55,4	9,3	10,8
					Hallado	54,9	9,3	10,6
8	4	-CH <sub>3</sub>	H	77-99	Calcdo.	55,4	9,3	10,8
					Hallado	55,0	9,3	10,6
9	5	-CH <sub>3</sub>	H	Líquido	No determinado			
10	7	-CH <sub>3</sub>	H	Líquido	No determinado			
11	0	-CH <sub>3</sub>	H	Líquido	No determinado			

EJEMPLO 12 - N-metil-N-(beta-hidroxietil)metacrilamida

Se mezclan metacrilato de metilo (20 g, 0,2 m.), 2-metilaminoetanol (15 g, 0,2 m.), tolueno (35,7 g) y MEHQ (0,1 g) bajo una atmósfera de nitrógeno en un matraz provisto de condensador, agitador y termómetro. Se añade rápidamente metóxido sódico/metanol (4,0 g) y la temperatura de reacción se mantiene a 20°C por refrigeración externa. La reacción está acabada a los 30 minutos, como lo indica la titulación básica residual que alcanza un mínimo. El producto bruto se trata con un exceso de resina de intercambio de iones fuertemente ácida (Amberlyst 15) para eliminar los materiales básicos. La resina de intercambio de iones se elimina por fil

tración y el tolueno se elimina bajo vacío para proporcionar 20 g de N-metil-N-(beta-hidroxietil)metacrilamida, punto de ebullición 120°-122°C/0,5 mm. - - - - -

Análisis elemental para  $C_7H_{13}NO_2$

5.           Calculado: C, 58,8; H, 9,1; N, 9,7; O, 22,4  
             Hallado: C, 59,2; H, 9,1; N, 8,9; O, 22,8

EJEMPLO 13 - Bis[N,N-(beta-hidroxietil)]metacrilamida

10.           A un matraz provisto de agitador, purga de nitrógeno, termómetro y condensador, se le añade metacrilato de metilo (100 g, 1 m.), dietanolamina (105 g, 1 m.), terc-butanol (175 g) y MEHQ (0,2 g). Se añade entonces rápidamente metóxido sódico/metanol (18,5 g, 25% en peso) y la temperatura se mantiene inferior a 25°C por refrigeración externa. Después de 90 minutos, se ha consumido el 76% de la carga básica.
15.           El producto se aísla como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 12. Los datos del análisis de infrarrojos y de resonancia magnética nuclear concuerdan con la estructura asignada. - - - - -

EJEMPLO 14 - BA/MMA/St/MAN//60/12,5/20/7,5% en peso

20.           Se añaden acrilato de butilo (BA) (288,0 g), metacrilato de metilo (MMA) (60,0 g), estireno (St) (96,0 g), anhídrido maleico (MAN) (36,0 g) y peróxido de benzoilo (7,2 g) a tolueno en reflujo (240,0 g) en un período de 3 horas. Después de 0,5 horas de mantener a reflujo, se añade peróxido

- de benzoilo (2,4 g) en tolueno (68,0 g) en un período de una hora. Se requiere otro reposo de 0,5 horas al reflujo para que se acabe la reacción. Una dilución en tolueno (372,0 g) proporciona una disolución polimérica de 40,7% en peso de sólidos y una viscosidad a 25°C de 71 cps. - - - - -
- 5.

EJEMPLO 15 - BA/MMA/St/MAN//60/15/20/5% en peso

- Se polimerizan acrilato de butilo (288,0 g), metacrilato de metilo (72,0 g), estireno (96,0 g) y anhídrido maleico (24,0 g) como se ha descrito en el Ejemplo 14 para proporcionar un polímero de 40,8% de sólidos en tolueno, viscosidad 55 cps a 25°C. - - - - -
- 10.

EJEMPLO 16 - BA/MMA/St/MAA//60/12,5/20,0/7,5

- Se polimerizan acrilato de butilo (288,0 g), metacrilato de metilo (60,0 g), estireno (96,0 g), ácido metacrílico (36,0 g) en 75/25//tolueno/acetato de 2-etoxietilo, como se ha descrito en el Ejemplo 14, utilizando un iniciador de peróxido de benzoilo. El polímero final tiene una viscosidad de 275 cps a 25°C y un 40,4% de sólidos. - - - - -
- 15.

EJEMPLO 17 - MMA/BA/MAA//68,1/26,9/5,0% en peso

- Se añade una mezcla monomérica de metacrilato de metilo (742,6 g), acrilato de butilo (293,3 g), ácido metacrílico (54,5 g), peróxido de benzoilo (32,7 g), n-dodecilmercaptano (11,0 g) y tolueno (363,4 g) a tolueno en reflujo
- 20.

(897,8 g) bajo nitrógeno en un período de 2,5 horas. Después de un período de reposo de treinta minutos a reflujo, se acaba la polimerización por adición de peróxido de benzoilo (8,7 g) en tolueno (363,4 g) durante 1 hora a lo que sigue un reposo de 30 minutos a reflujo. La disolución polimérica resultante es límpida y como el agua con 38,5% de sólidos y una viscosidad de 320 cps a 25°C (la polimerización en ausencia de regulador de cadena da un polímero de una viscosidad de 500 cps). - - - - -

10. EJEMPLO 18 - MMA/BA/MAA//75/20/5% en peso

Siguiendo substancialmente el proceso del Ejemplo 17 y empleando metacrilato de metilo (816,9 g), acrilato de butilo (218,1 g), ácido metacrílico (54,5 g), n-dodecilmercaptano (11,0 g) y tolueno (363,4 g), se obtiene una disolución polimérica de 40,0% de sólidos y 400 cps a 25°C. En ausencia de regulador de cadena, se obtiene un polímero de una viscosidad de 550 cps. - - - - -

EJEMPLO 19 - MMA/BA/MAA//40/50/10% en peso

Se añaden metacrilato de metilo (400 g), acrilato de butilo (500 g) y ácido metacrílico (100 g) simultáneamente con peróxido de dicumilo (3,0 g) en 2-butoxietanol (80 g), durante un período de 4 horas, a 2-butoxietanol (172,5 g), a 150°C bajo una atmósfera de nitrógeno con agitación continua. La temperatura de reacción se mantiene a 150°C durante una hora y entonces se enfría a 100°C. Se añaden amoníaco acuoso

5. concentrado (66 g) y agua desionizada (1126,5 g) durante un período de 20 minutos y la disolución límpida resultante se enfría a 25°C. El pH de la disolución se ajusta a 9 por adición de amoníaco acuoso concentrado (12 g). El producto final es una disolución al 39,3% en peso de la sal amónica de poli MMA/BA/MAA//40/50/10% en peso de agua/2-butoxietanol//83,7/16,3% en peso y tiene una viscosidad a 25°C de 9600 cps.

10. EJEMPLO 20 - EA/St/MAA//60/30/10-50% en peso de sólidos en Solvesso 150/acetato de 2-etoxietilo//75/25% en peso de disolvente

15. Se añaden acrilato de etilo (600 g), estireno (300 g), ácido metacrílico (100 g) y peróxido de benzoilo (10 g) a Solvesso 150/acetato de 2-etoxietilo 75/25 (900 g) y se mantienen a 100°C durante un período de 3 horas. Después de un reposo de 0,5 horas a reflujo, se añade peróxido de benzoilo (2,4 g) en el mismo disolvente (100 g) durante un período de una hora. Se requiere otro reposo de 0,5 horas a 110°C para acabar la polimerización. La disolución polimérica final tiene una viscosidad de 700 cps a 50% en peso de sólidos y 25°C. - - - - -
- 20.

EJEMPLO 21 - EA/MAA//95,9/4,1% en peso

25. En un matraz de 3 litros y 3 cuellos, provisto de un agitador y de un tubo de entrada de nitrógeno, termómetro y condensador de reflujo, se le añade lo siguiente: 8 partes de dodecilsulfonato sódico, 767,2 partes de acrilato de etilo, 32,8 partes de ácido metacrílico y 1560 partes de

5. agua. Se hace burbujear una lenta corriente de nitrógeno a través de la emulsión agitada. Se añaden entonces 8 partes de peróxido de hidrógeno al 34,9% y 3,2 partes de dihidrato de sulfoxilato de formaldehído sódico disueltas en 25 partes de agua. La temperatura de la mezcla de reacción asciende de 23°C a 76°C. A medida que disminuye la reacción y cuando disminuye la temperatura a 64°C, la mezcla de reacción se enfría con un baño de hielo. El pH al final de la reacción es de 2,9 y el contenido de sólidos es de 33,5% en peso. - - -

10. EJEMPLO 22 - EA/NMA/MAA//66/29/5% en peso

15. Siguiendo substancialmente el proceso descrito en el Ejemplo 21 y substituyendo la mezcla monomérica empleada en el mismo por: acrilato de etilo (528 partes), metacrilato de metilo (232 partes) y ácido metacrílico (40 partes), se obtiene un polímero en emulsión que tiene un contenido de sólidos del 33,7% en peso y un pH de 3. La conversión monomérica es substancialmente del 100%. - - - - -

EJEMPLO 23 - N,N-di(beta-hidroxietil)formamida

20. Se añade 2,2'-iminodietanolamina (2,0 g, 2 ml) en un período de una hora a un reactor agitado que contiene formato de etilo (2,8 g, 2 ml) a 25°C en una atmósfera de nitrógeno. La temperatura se deja ascender a 57°C y desciende lentamente a medida que declina la exotermia. El producto bruto se mantiene a 53°C y se aplica suficiente vacío para provocar  
25. la destilación del etanol subproducto. El producto final tie

ne una basicidad de 0,1 meq./g que indica un producto de una pureza aproximada del 98%. Se utiliza directamente en el siguiente ejemplo de reticulación. - - - - -

EJEMPLO 24 - N,N-di(beta-hidroxietil)formamida

5. Un oligomérico BMA/MAA//48/52% en peso (acidez 6,05 meq./g) con un contenido de 40% en peso de sólidos en amoníaco acuoso, pH 9, se trata con una cantidad equivalente de N,N-di(beta-hidroxietil)formamida. Se cuelean películas de un espesor de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm) en húmedo sobre placas de vidrio y se secan al aire durante 30 minutos y luego se cuecen durante 30 minutos a 350°F (aprox., 177°C). La película curada es límpida, tiene una relación lineal de hinchamiento de 1,6 en DMF y es resistente al agua a 60°C (es decir, no se blanquea). - - - - -
- 10.

15. EJEMPLO 25 - Tris-N-metil-N-(beta-hidroxietil)trimellita-triamida

20. Se calientan 2-metilaminoetanol (225 g), metóxido sódico (1 g) y trimellitato de trimetilo (252 g) bajo una atmósfera de nitrógeno en un matraz de cuatro cuellos y de 1 litro provisto de termómetro, agitador y cabezal de destilación. El calentamiento se controla de modo que la temperatura del cabezal permanezca en la gama de 60°-70°C cuando se elimina el metanol. Cuando el metanol deja de destilar (temperatura del recipiente 170°C), se enfría el producto, se titula por lo que se refiere a la basicidad residual y se disuelve en metanol. El producto bruto se trata con un exceso
- 25.

- de una resina de intercambio iónico fuertemente ácida (Amberlyst 15) y se elimina el material básico. La filtración, para eliminar las perlas de intercambio iónico, y la separación al vacío proporcionan un producto en forma de jarabe, espeso y marrón pálido que contiene menos de 1% en peso de 2-metilaminoetanol residual, según se determina por titulación potenciométrica. - - - - -
- 5.

EJEMPLO 26 - Curación de EA/St/MAA//60/30/10

- Un polímero de la composición EA/St/MAA//60/30/10 al 50% de sólidos se mezcla con bis- $\overline{N}$ -metil-N-(beta-hidroxietil)adipamida con una relación de funcionalidad ácido/hidroxilo//1/1 en Solvesso 150/acetato de 2-etoxietilo//75/25% en peso de disolvente. Se cuelean películas de un espesor de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm) en húmedo sobre placas de vidrio y, después de 30 minutos de secado al aire, las películas se cuecen a 150°C durante 1 hora. Las relaciones gravimétricas de hinchado en las películas curadas en metanol y tolueno resultan ser de 1,6 y 2,9, respectivamente. El control (polímero sin reticulante) que se ha cocido bajo idénticas condiciones es soluble en ambos disolventes. - - -
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 27 - Curación de EA/MAA//95,9/4,1

- Un polímero de la composición EA/MAA//95,9/4,1% en peso se reticula a 150°C durante 30 minutos por medio de bis- $\overline{N}$ -metil-N-(beta-hidroxietil)oxamida, bis- $\overline{N}$ ,N-di(beta-hidroxietil)adipamida, bis- $\overline{N}$ ,N-di(beta-hidroxipropil)succini
- 25.

5. mida y bis[N,N-di(beta-hidroxiopropil)]adipamida, respectivamente, como lo indican las relaciones de hinchado gravimétrico de las películas resultantes de 6,3, 2,8, 9,3 y 9,6, respectivamente, en disolución en tolueno. En ausencia de reticulante, la película obtenida es totalmente soluble en tolueno. -----

EJEMPLO 28 - Curación de EA/MMA/MAA//66/29/5

10. Un polímero en emulsión de la composición EA/MMA/MAA//66/29/5% en peso se trata con una cantidad estequiométrica de bis[N-metil-N-(beta-hidroxietil)]adipamida. Después del colado de la película y del secado al aire durante 24 horas, la película resultante se cura a 150°C durante 1,0 y 0,5 horas. Se determina que las relaciones de hinchamiento del polímero resultante son de 4,7 y 6,7, respectivamente, 15. lo que indica un mejor curado con mayor tiempo de calentamiento. -----

EJEMPLO 29 - Polvo

20. Los polímeros preparados en los Ejemplos 17 y 18 se intercambian con disolventes en benceno. Las formulaciones con bis[N-metil-N-beta-hidroxietil]acelamida al secar por liofilización originan el aislamiento de los polvos blancos finos. Estos polvos se muelen a un tamaño apropiado de tamiz, usualmente de 200 mallas, y se aplican electrostáticamente a un substrato metálico. Las películas obtenidas con el rebose 25. a 150°C-200°C presentan grados variables de reticulación, se

gún se valoran por medio de la resistencia a los disolventes y de las propiedades mecánicas. Típicamente, se utiliza una presión de aire de 2 psi (aprox., 0,14 kg/cm<sup>2</sup>) para transportar el polvo polimérico al substrato y la "pistola" carga las partículas a un máximo de 50 kv. - - - - -

5.

EJEMPLO 30 - Preparación de polímeros autocurantes que contienen N-metil-N-(beta-hidroxietil)metacrilamida (MHEMAM)

10. A. Preparación de MMA/BA/MAA/MHEMAM//66,7/20/5,0/8,3% en peso

	<u>Carga</u>	<u>Gramos</u>	
	MMA	667	
	BA	200	Iniciador y mezcla monomérica
	MAA	50	
15.	MHEMAM	83	
	tolueno	168,3	
	acetato de n-propilo	168,8	Iniciador y mezcla monomérica
	2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN)	7,5	
20.	tolueno	375	
	acetato de n-propilo	375	Carga inicial
	tolueno	168,8	
	acetato de n-propilo	168,8	Primera adición
	AIBN	0,75	
25.	tolueno	37,5	
	acetato de n-propilo	37,5	Segunda adición
	AIBN	0,75	

30. Proceso: La carga inicial se añade a un calderín provisto de agitador, condensador, entrada de nitrógeno y embudo de adición. La mezcla se calienta a reflujo (100°C). A reflujo, se añade el iniciador y la mezcla monomérica en 2,5 horas, mientras se mantiene el reflujo y una atmósfera de ni

- trógeno. Entonces se añade el catalizador de primera adición en una hora y se mantiene durante 1/2 horas. Luego se añade el catalizador de segunda adición durante 1/2 horas y se mantiene durante una hora. Entonces se enfría la mezcla y se
5. acaba la reacción. Análisis del producto: 39,3% en peso de sólidos; 98,3% de conversión; 350 cps de viscosidad a 25°C. Curación: Una película de 2 milésimas de pulgada (aprox., 0,05 mm) del anterior polímero, cocida a 400°F (aprox., 204°C) durante 30 minutos, es insoluble en acetato de n-propilo. Un
10. polímero de control de la composición MMA/BA/MHEMAM//73,4/19,6/7,0, preparado de manera idéntica y cocido como se ha descrito anteriormente, es soluble en acetato de n-propilo.-

- Siguiendo substancialmente el proceso descrito en el anterior Ejemplo 30(A) y utilizando varias relaciones distintas de las composiciones monoméricas se obtuvieron otros
15. polímeros curables. La siguiente tabla indica las composiciones y los resultados. - - - - -

TABLA II

<u>Ej. N°</u>	<u>MMA</u>	<u>BA</u>	<u>MAA</u>	<u>MHEMAM</u>	<u>Sólidos (% en peso)</u>	<u>Visc. (cps)</u>	<u>Conv. %</u>
30B	59,2	27,5	5,0	8,3	39,4	210	98,5
30C	66,7	20,0	5,0	8,3	39,4	365	98,5
30D	60,0	20,0	7,5	12,5	38,2	450	95,5

EJEMPLO 31 - Curado de BA/MAA/St/MAN//60/12,5/20/7,5

- Un polímero en disolución de la composición BA/MAA/St/MAN//60/12,5/20/7,5% en peso se mezcla con bis/N,N-di(be-
- 20.

5. ta-hidroxietyl)adipamida y se cuegan películas de un espesor de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm). Después de secar al aire durante 30 minutos, el polímero se cura a 125°C, 150°C y 175°C durante 30 minutos. Las relaciones de hinchamiento unidimensional en xileno son de 1,6, 1,0 y 1,0, respectivamente. El control es soluble en xileno. - - - - -

EJEMPLO 32 - Reticulación de 50MMA/40BA/10MAA % en peso con hidroxiamidas

10. En la siguiente Tabla III se indican los resultados de las reacciones de reticulación de 50MMA/40BA/10MAA con hidroxiamidas utilizando una estequiometría de funcionalidad carboxi/hidroxi//1/1. En todos los casos la hidroxiamida disuelta en agua se mezcla con el polímero disuelto en Cello-solve butílico acuoso como sal amónica y se cuegan películas sobre placas de aluminio Alodine Q. Después de secar al aire durante 30 minutos, las películas se cuecen a 350°F (aprox., 177°C) durante 30 minutos y entonces se valoran como se indica en la tabla de resultados. La comparación con una película de control cocida en ausencia de reticulante indica el efecto de la reticulación sobre las propiedades de las películas. - - - - -
- 15.
- 20.

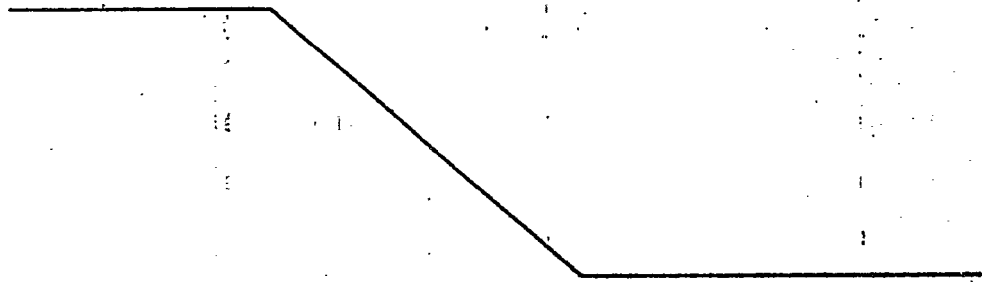


TABLA III

Ej. N°	Hidroxiamida	Esesor de pelif cula, milésimas de pulgada(1)	Tukon KHN	Impacto direc to pulgadas. libras(2)	Marcación 2 h/140°F(3)	H <sub>2</sub> O 140°F(3) 24 h	Resistencia MEK(4)
A	Bis/N-metil-N(beta-hidroxietyl)ace lamida	2,0	0,38	35	Ninguna	Bien	5%
B	Bis/N,N-di(beta-hidroxietyl)acela- mida	2,0	2,0	35	Ninguna	Vejigado	100 ciclos
C	Bis/N-metil-N(beta-hidroxietyl)adi pamida	1,8	0,7	40	Ninguna	Vejigado	100 ciclos
D	Bis/N,N-di(beta-hidroxietyl)adipa- mida	1,6	2,0	18	Trazas	Vejigado	5%
E	Bis/N-metil-N(beta-hidroxietyl)suc cinamida	1,6	0,92	25	Ninguna	Vejigado	10%
F	Control - sin reticulante	2,0	2,0	60	Moderada	Muy veji gado	0 Ciclos

(1) 1 milésima de pulgada = 0,025 mm

(2) 1 pulgada.libra = 0,113 julios

(3) 140°F = 60°C

(4) Película frotada con estropajo empapado de MEK. 0 bien sobrepasa los 100 ciclos,  
o bien falla (0 ciclos) o pierde un porcentaje de película (es decir, el 5% ó  
10% en la tabla).

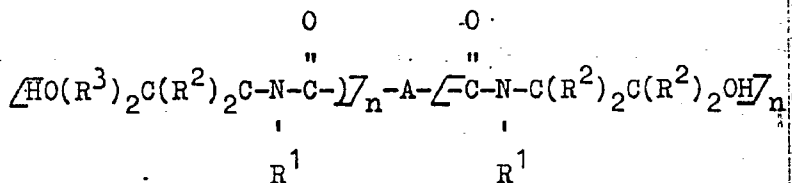
N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

5. 1.- Método de curar polímeros, caracterizado por- que incluye; - - - - -

(1) tratar polímero que contiene uno o más grupos carboxi o anhídrido o sales de dichos grupos carboxi, con una beta-hidroxi alquilamida de la fórmula: - - - - -



10. en la cual A es un enlace, hidrógeno, un radical orgánico mo novalente o polivalente derivado de un alquilo saturado o in saturado que contiene de 1 a 60 átomos de carbono, arilo, trialquilenamino inferior, un radical insaturado, carboxial- quenilo inferior o alcoxicarbonilo inferior alquenilo infe-  
 10. rior; R<sup>1</sup> es hidrógeno, alquilo o hidroxialquilo inferiores; R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son radicales iguales o diferentes elegidos de entre hidrógeno y alquilo inferior de cadena recta o ramificada o uno de los radicales R<sup>2</sup> y uno de los radicales R<sup>3</sup> pueden es-  
 15. tar unidos conjuntamente con los átomos de carbono a los que están fijados para formar cicloalquilo; n es un entero igual



vindicación 2 a una relación del orden de unas 0,5 a unas 2 partes de función hidroxil por 1 parte de función carboxil o anhídrido y calentar entonces la mezcla a una temperatura del orden de unos 125° a unos 175°C durante 0,5 a 30 minutos.

5.

4.- Método según la reivindicación 3, para curar un polímero que contiene carboxil o anhídrido, caracterizado porque comprende tratar dicho polímero con la beta-hidroxi alquilamida citada en la reivindicación 2 a una relación de 1:1 de función hidroxil a carboxil o a una relación de 1:0,5 de función hidroxil a anhídrido y calentar entonces la mezcla a una temperatura del orden de unos 125° a unos 175°C, durante 0,5 a 30 minutos. - - - - -

10.

15.

5.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un disolvente, elegido de entre un aromático, alifático, agua, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, éter, éster o alcohol. - - - - -

6.- Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el disolvente es agua. - - - - -

20.

7.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero que contiene carboxil o anhídrido se prepara con un monómero elegido de un ácido monocarboxílico insaturado, un ácido dicarboxílico insaturado o un anhídrido insaturado. - - - - -

25.

8.- Método según la reivindicación 7, caracterizado porque el polímero que contiene carboxil o anhídrido se

prepara con un monómero elegido de entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico, ácido itacónico, ácido 2-metilitacónico, ácido beta-metilenglutárico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido acrílico o anhídrido metacrílico. - - - - -

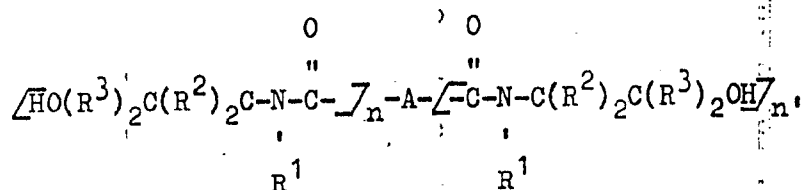
5.

9.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque, para curar polímero formado a partir de la beta-hidroxiálquilamida, comprende tratar dicho polímero con un ácido elegido de entre el oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, acelaico y sebácico o un anhídrido elegido del succínico, glutárico, ftálico, tetrahidronaftálico y 1,2,4,5-bencentetracarboxílico. - - - - -

10.

10.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende tratar un copolímero en el que uno de los monómeros es una beta-hidroxiálquilamida de la fórmula:

15.



en la cual A es un radical insaturado; R<sup>1</sup> es hidrógeno, alquilo inferior o hidroxialquilo; R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son radicales iguales o diferentes elegidos de entre hidrógeno y alquilo inferior de cadena recta o ramificada o uno de los radicales R<sup>2</sup> y uno de los radicales R<sup>3</sup> pueden estar unidos conjuntamente con los átomos de carbono a los que están fijados para formar cicloalquilo; n es un entero igual a 1 ó 2 y n' es un

20.

entero de 0 a 2 ó, cuando n' es 0 y n tiene un valor mayor de 1, un copolímero formado a partir de la beta-hidroxiálquilamida cuando A es un radical insaturado; y entonces calentar la mezcla a una temperatura del orden de unos 125° a unos 400°C, durante 0,5 a 30 minutos, con un ácido elegido de entre el oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, acelaico y sebácico o un anhídrido elegido del succínico, glutárico, ftálico, tetrahidronaftálico y 1,2,4,5-bencentetracarboxílico. - - - - -


5.

10.

11.- "METODO DE CURAR POLIMEROS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y cuatro hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 24 MAR. 1975  
P.A. M. CURELL SUÑOL



maf.