



(19) ES	(11) NUMERO	(10) A 1
(21)	453.233	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	27 NOV. 1976	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
454.645	25 Marzo 1974	U.S.A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
		435.938

(54) TITULO DE LA INVENCION

"Método de preparar una composición polimérica autocurable y procedimiento de autocurado correspondiente"

(71) SOLICITANTE (S)

ROHM AND HAAS COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A.

(72) INVENTOR (ES)

Graham Swift y Harry Joseph Cenci

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

M. Curell Suñol

72-13-SPA (division)
EX-GB-II

UNE A-4 MOD. 3106

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

**POOR
QUALITY**

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

por VEINTE años

solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A., por "Método de preparar una composición polimérica autocurable y procedimiento de autocurado correspondiente", con prioridad de la solicitud norteamericana 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-hidroxiálquilamida o un polímero preparado a partir de una beta-hidroxiálquilamida (I, infra). La invención abarca también los polímeros autocurantes que contienen funcionalidad carboxi y beta-hidroxiálquilamida. Más particularmente, y en su aspecto reivindicado, la invención se refiere a un método de preparar una composición polimérica autocurable y a un procedimiento de autocurado correspondiente, si bien en la memoria se mantiene la descripción de otros aspectos no reivindicados, que facilitan la comprensión de aquéllos. - -

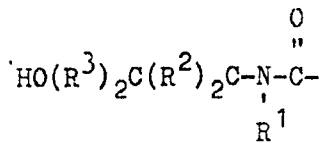
Los estudios demuestran que las beta-hidroxialquilamidas empleadas en esta invención son eficaces agentes de curado para polímeros que contienen carboxi y anhídrido y que pueden emplearse sin necesitar catalizadores. Además, las beta-hidroxialquilamidas son solubles en una amplia gama de disolventes,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

5.

10.

15.

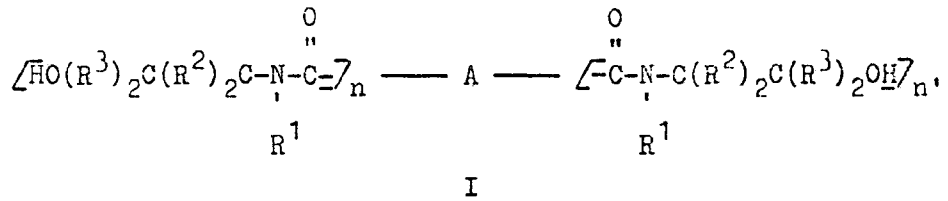
Según la invención se provee una reacción de reticulación en la que se hacen reaccionar grupos carboxilo y/o anhídrido con grupos de la fórmula: - - - - -



20.

en la cual R¹ es hidrógeno, alquilo inferior o hidroxialquilo inferior, R² y R³ son radicales iguales o diferentes elegidos de entre hidrógeno y alquilo inferior de cadena recta o ramificada o uno de los radicales R² y uno de los radicales R³ pueden estar unidos conjuntamente con los átomos de carbono a los que están fijados para formar cicloalquilo. -

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

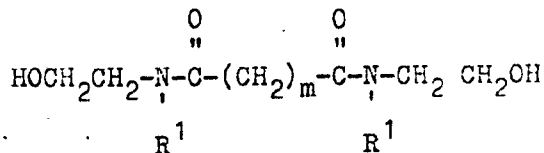


5. en la cual A es un enlace, hidrógeno o un radical orgánico monovalente o polivalente derivado de un radical alquilo saturado o no saturado en que el radical alquilo contiene 1-60 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, eicosilo, 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 $\left[>\text{C}=\text{C}< \right]$ tal como etenilo, 1-metiletenilo, 3-butenilo-1,3-diilo, 2-propenilo-1,2-diilo; carboxialqueni inferior, tal como 3-carboxi-2-propenilo y similares; alcoxicarbonilo inferior alqueni inferior tal como 3-metoxicarbonil-2-propenilo y similares; R¹ 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-hidroxibu-
- 10.
- 15.
- 20.

**POOR
QUALITY**

- tilo, 3-hidroxibutilo, 2-hidroxi-2-metilpropilo, 5-hidroxi-
 pentilo, 4-hidroxipentilo, 3-hidroxipentilo, 2-hidroxipenti-
 lo y los isómeros de pentilo; R² y R³ son radicales iguales
 o diferentes elegidos de entre hidrógeno y alquilo inferior
 5. de cadena recta o ramificada de 1-5 átomos de carbono o uno
 de los radicales R² y uno de los radicales R³ pueden estar
 unidos para formar, conjuntamente con los átomos de carbono,
 cicloalquilo, tal como ciclopentilo, ciclohexilo y simila-
 res; n es un entero que tiene un valor de 1 ó 2 y n' es un
 10. entero que tiene un valor de 0 a 2 ó, cuando n' es 0, un po-
 límero o copolímero (es decir n tiene un valor mayor de 1 y
 preferentemente de 2-10) formado a partir de la beta-hidro-
 xialquilamida cuando A es un radical insaturado. - - - - -

- Los compuestos preferidos para curar los políme-
 15. ros que contienen carboxi o anhídrido son los de la siguien-
 te fórmula: - - - - -



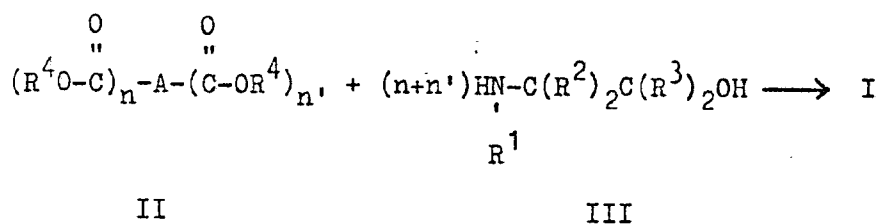
Ia

- en la cual R¹ 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
 20. grupos carboxi y anhídrido y también debido a que las pelí-
 culas reticuladas preparadas con estos compuestos tienen
 buenas propiedades de resistencia a la intemperie. Además,

los precursores son fácilmente obtenibles. - - - - -

Se prefieren especialmente los compuestos en los cuales R^1 es metilo o hidroxietilo y m es un entero de 2 a 8. - - - - -

5. 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 tetrametilamonio 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: - - - - -
- 10.
- 15.



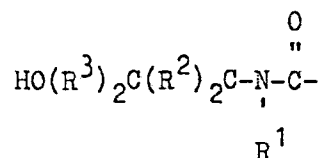
20. en la cual A, R^1 , R^2 , R^3 , n y n' son como se han definido anteriormente y R^4 es alquilo inferior con 1-5 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, n-butilo, terc-butilo, pentilo y similares. - - - - -

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 hallan 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_{18} , tales como un ácido dímero 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, 2-etilaminoetanol, 2-n-propilaminoetanol, 2,2'-iminodieta-
15. nol, 2-aminopropanol, 2,2'-iminodiisopropanol, 2-aminociclohexanol, 2-aminociclopentanol, 2-aminometil-2-metiletanol, 2-n-butilaminoetanol, 2-metilamino-1,2-dimetiletanol, 2-ami-
20. no-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 2-amino-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 gru-
25. pos procedentes de una o ambas de las categorías (a) de carboxilo y/o anhídrido y (b) - - - - -



en la cual R^1 , R^2 y R^3 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. - -

5. 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 orden de unas 0,5 a unas 2 partes de funciones hidroxil por una parte de función carboxi o anhídrido. Se prefiere una relación de 1:1 de función carboxi 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.
10. 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-hidroxilamidas (I) son especialmente útiles debido a que pueden emplearse sin ningún disolvente o en disolución acuosa para proporcionar recubrimientos termoendurecibles no contaminantes.
- 15.
- 20.

- Las disoluciones acuosas se preparan a partir de las sales de los ácidos carboxílicos, por ejemplo sales amina tales como dimetilaminoetanol, trimetilamina, trietilamina, dietilamina, 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 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. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
20. El polímero que contiene la beta-hidroxialquilamida (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. - - - - -
- 25.

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-metil itacónico, ácido alfa, beta-metilenglutárico y similares, anhídridos insaturados, tales como anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido acrílico, anhídrido metacrílico y similares. -----

Los polímeros que contienen las beta-hidroxi alquilamidas 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. -----

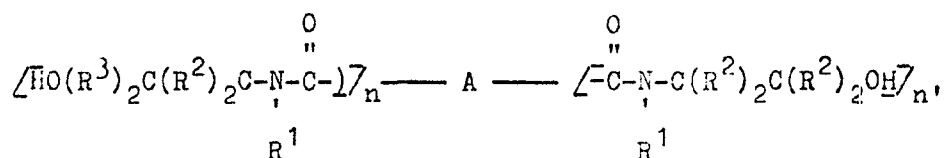
Resultará evidente de esta exposición que cuando se preparen copolímeros que contienen beta-hidroxi alquilamidas (I, supra) con monómeros que contienen carboxi, se obtendrá un polímero autocurante y que cuando se preparen sin mo-

**POOR
QUALITY**

números 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. - - - - -

En su aspecto reivindicado, la invención consiste en un método de preparar una composición polimérica autocurable, caracterizado porque comprende copolimerizar monómero que contiene al menos un grupo carboxi con una beta-hidroxi alquilamida etilénicamente insaturada. - - - - -

Dicho método se caracteriza más particularmente porque la beta-hidroxi alquilamida tiene la fórmula: - - - -



15. en la cual A es un radical etilénicamente insaturado; R¹ es hidrógeno, alquilo o hidroxialquilo inferiores; R² y R³ son radicales iguales o diferentes elegidos de entre hidrógeno y alquilo inferior de cadena recta o ramificada o uno de los radicales R² y uno de los radicales R³ 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 R¹ hidroxialquilo (C₁ -

C₅) cuando n' es 0. - - - - -

Más particularmente aún, dicho método se caracteriza porque la funcionalidad carboxi se deriva de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico, ácido itacónico, ácido 2-metilitacónico o ácido beta-metilenglutárico. - - - - -

El mencionado aspecto reivindicado incluye también un procedimiento de autocurado, de composiciones poliméricas autocurables obtenidas según el método acabado de mencionar, caracterizado por calentar el polímero a una temperatura de 125 a 400°C, hasta que se logra su curación. - - - - -

Siguen a continuación ejemplos de las beta-hidroxiálquilamidas (I) y de polímeros que pueden emplearse en esta invención. Sin embargo, los ejemplos son solamente ilustrativos y resultará evidente para los entendidos en la técnica que pueden emplearse otras beta-hidroxiálquilamidas y otros polímeros de las mismas, comprendidos por la Fórmula I, 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

Se calientan 2-metilaminoetanol (150 g), metóxido sódico (1,0 g) y sebacato de dimetilo (230,0 g) bajo una atmósfera de nitrógeno en un matraz de cuatro cuellos y 1 li-

- tro, provisto de termómetro, agitador y cabezal de destilación. El calentamiento se controla de modo que la temperatura del cabezal permanezca dentro del orden de 60°-70°C a medida que se elimina el metanol. Cuando cesa el desprendimiento del metanol, el matraz de reacción se enfría y el residuo sólido cremoso se recristaliza a partir de metanol/aceto-
5. na//50/50 % en peso. El producto, bis- \bar{N} -metil-N(beta-hidroxi-
etil)glutaramida, p.f. 78°-80°C, contiene 0,25% en peso de 2-metilaminoetanol libre, según se determina por titulación potenciométrica.
10. -----

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- \bar{N} -metil-N(beta-hidroxi-
etil)glutaramida

15. Se disuelven 2-metilaminoetanol (75 g), metóxido
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
elimina metanol a una temperatura inferior a 30°C bajo una
presión de 20 mm Hg. El producto líquido resultante es de as-
20. pecto amarillo pálido y contiene 0,8% en peso de 2-metilami-
noetanol, según se determina por titulación potenciométrica.
Este material, bis- \bar{N} -metil-N-(beta-hidroxi-
etil)glutaramida,
es aceptable para el uso en reacciones de reticulación. - -

Análisis elemental para $C_{12}H_{24}N_2O_4$

25. Calculado: C, 53,6; H, 9,0; N, 11,4

Hallado: C, 53,2; H, 9,5; N, 10,7

Siguiendo substancialmente el proceso del Ejemplo 1 y substituyendo el seacato de dimetilo y el 2-metilamino etanol 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 obtenidos: -----

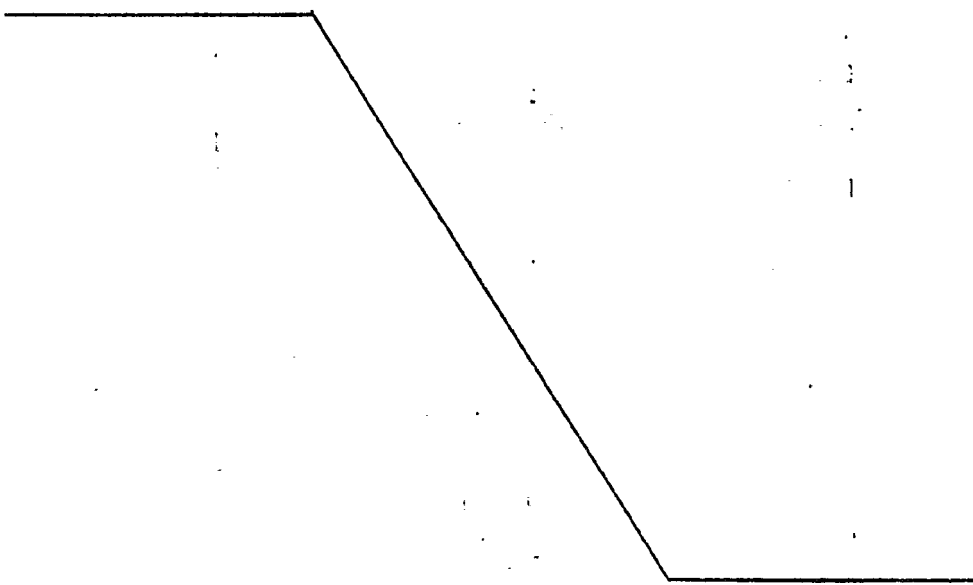
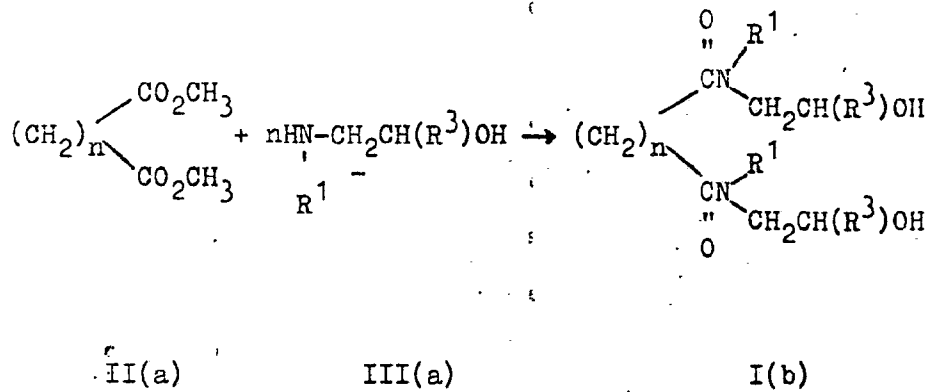


TABLA I

Ej. Nº	n	R ¹	R ³	Punto de fusión °C	Análisis elemental	Análisis elemental		
						C	N	H
3	2	-CH ₃	H	101-104	Calcdo.	51,7	8,7	12,1
					Hallado	51,6	8,8	12,0
4	2	H	-CH ₃	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 ₂) ₂ OH	H	128-130	Calcdo.	52,5	8,8	8,7
					Hallado	52,6	8,9	8,6
7	4	H	-CH ₃	99-102	Calcdo.	55,4	9,3	10,8
					Hallado	54,9	9,3	10,6
8	4	-CH ₃	H	77-99	Calcdo.	55,4	9,3	10,8
					Hallado	55,0	9,3	10,6
9	5	-CH ₃	H	Líquido		No determinado		
10	7	-CH ₃	H	Líquido		No determinado		
11	0	-CH ₃	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
- 5.
10. 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 filtración y el tolueno se elimina bajo vacío para proporcionar 20 g de N-metil-N-(beta-hidroxietil)metacrilamida,
5. punto de ebullición 120°-122°C/0,5 mm. - - - - -

Análisis elemental para $C_7H_{13}NO_2$

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.
15. Después de 90 minutos, se ha consumido el 76% de la carga básica. 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. - - - - -
- 20.

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

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 benzofilo

- (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 benzoílo (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 (228,0 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 benzoílo. El polímero final tiene una viscosidad de 275 cps a 25°C y un 40,4% de sólidos. - - - - -
- 15.
- 20.

EJEMPLO 17 - NMA/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 meta-

- erílico (54,5 g), peróxido de benzóilo (32,7 g), n-dodecilmercaptano (11,0 g) y tolueno (363,4 g) a tolueno en reflujo (397,8 g) bajo nitrógeno en un período de 2,5 horas. Después de un período de reposo de treinta minutos a reflujo,
5. se acaba la polimerización por adición de peróxido de benzóilo (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
10. una viscosidad de 500 cps). - - - - -

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
15. una viscosidad de 550 cps. - - - - -

20. 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
25. 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 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-butoxieta nol//83,7/16,3% en peso y tiene una viscosidad a 25°C de 9600 cps. -----
- 5.
- 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

- Se añaden acrilato de etilo (600 g), estireno (300 g), ácido metacrílico (100 g) y peróxido de benzofilo (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 benzofilo (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. -----
- 15.
- 20.

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

- En un matraz de 3 litros y 3 cuellos, provisto de un agitador y de un tubo de entrada de nitrógeno, termómetro
- 25.

- y condensador de reflujo, se le añade lo siguiente: 8 partes de dodecibencensulfonato sódico, 767,2 partes de acrilato de etilo, 32,8 partes de ácido metacrílico y 1560 partes de agua. Se hace burbujear una lenta corriente de nitrógeno a través de la emulsión agitada. Se añaden entonces
5. 8 partes de peróxido de hidrógeno al 34,9% y 3,2 partes de dihidrato de sulfoxilato de formaldehído sódico disueltas en 23 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
10. 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. - - - - -

EJEMPLO 22 - EA/MMA/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
20. 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

25. 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

5. nitrógeno. La temperatura se deja ascender a 57°C y descien-
de lentamente a medida que declina la exotermia. El produc-
to bruto se mantiene a 53°C y se aplica suficiente vacío pa-
ra provocar la destilación del etanol subproducto. El pro-
ducto final tiene una basicidad de 0,1 meq./g que indica
un producto de una pureza aproximada del 96%. Se utiliza di-
rectamente en el siguiente ejemplo de reticulación. - - - -

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

10. 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 equivalen-
te de N,N-di(beta-hidroxietil)formamida. Se cuelean pelícu-
las de un espesor de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25
mm) en húmedo sobre placas de vidrio y se secan al aire du-
15. rante 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 re-
sistente al agua a 60°C (es decir, no se blanquea). - - -

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

25. 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 desti-
lación. El calentamiento se controla de modo que la tempera-
tura 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
5. exceso 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
10. peso de 2-metilaminoetanol residual, según se determina por titulación potenciométrica. - - - - -

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[\bar{N} -metil-N-(beta-hidroxi
15. etil)]adipamida con una relación de funcionalidad ácido/hidroxilo//1/1 en Solvesso 150/acetato de 2-etoxietilo//75/25% en peso de disolvente. Se cuecen películas de un espesor de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm) en húmedo sobre
20. 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 disol-
25. ventos. - - - - -

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/N-metil-N-(beta-hidroxiethyl)/oxamida, bis/N,N-di(beta-hidroxiethyl)/adipamida, bis/N,N-di(beta-hidroxiethyl)/adipamida, bis/N,N-di(beta-hidroxiethyl)/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

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-hidroxiethyl)/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, lo que indica un mejor curado con mayor tiempo de calentamiento. -----

EJEMPLO 29 - Polvo

Los polímeros preparados en los Ejemplos 17 y 18 se intercambian con disolventes en benceno. Las formulacio-

- nes 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 sustrato metálico. Las películas obtenidas con el rebose a 150°C-200°C presentan grados variables de reticulación, según 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/cm²) para transportar el polvo polimérico al sustrato y la "pistola" carga las partículas a un máximo de 50 kv. - -

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

15. 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 | |
| MAA | 50 | Iniciador y mezcla monomérica |
| MHEMAM | 83 | |
| tolueno | 168,3 | |
| acetato de n-propilo | 168,8 | Iniciador y mezcla monomérica |
| 2,2'-azobisisobutirónitrilo (AIBN) | 7,5 | |
| tolueno | 375 | |
| acetato de n-propilo | 375 | Carga inicial |
| tolueno | 168,8 | |
| acetato de n-propilo | 168,8 | Primera adición |
| AIBN | 0,75 | |
- 20.
- 25.

	<u>Carga</u>	<u>Gramos</u>
	tolueno	37,5
	acetato de <u>n</u> -propilo	37,5 Segunda adición
5.	AIBN	0,75

- 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 nitrógeno. 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 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 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. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

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

posiciones y los resultados: - - - - -

TABLA II

<u>Ej. No</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

5. Un polímero en disolución de la composición BA/MAA/St/MAN//60/12,5/20/7,5 % en peso se mezcla con bis/ \bar{N} ,N-di(beta-hidroxietil)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.
- 10.

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

15. 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 Cellosolve butílico acuoso como sal amónica y se cuegan películas sobre placas de aluminio Alodine Q. Después de se-

car 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. -----

5.

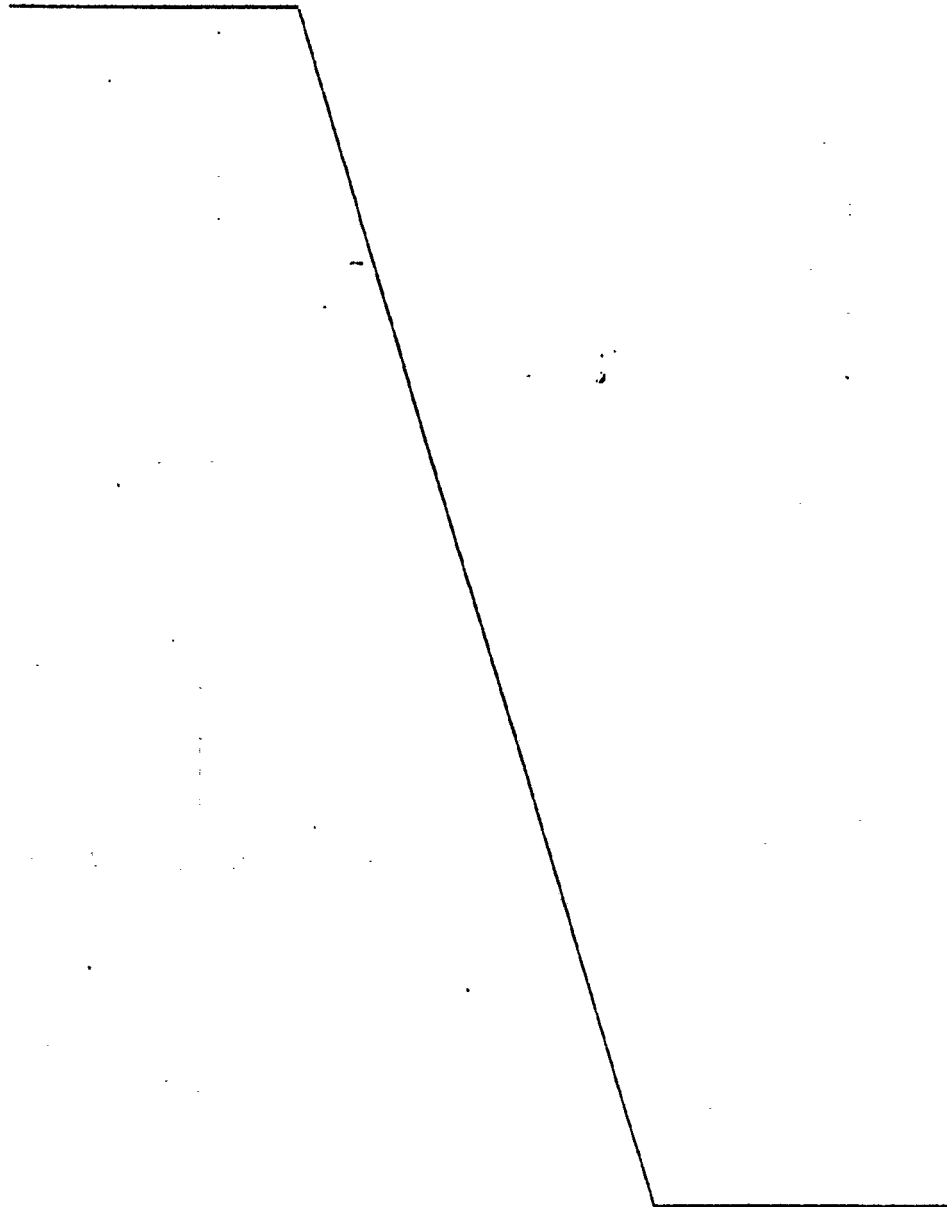


TABLA III

Ej.	Hidroxiamida	Espesor de película, milésimas de pulgada(1)	Tukon KHN	Impacto directo a pulgadas. libras(2)	Marcación h/140°F(3)	H ₂ O 140°F(3) 24 h Resistencia MEK(4)
A	Bis/N-metil-N(beta-hidroxi-etil)acetamida	2,0	0,38	35	Ninguna	Bien 5%
B	Bis/N,N-di(beta-hidroxi-etil)acetamida	2,0	2,0	35	Ninguna	Vejiado > 100 ciclos
C	Bis/N-metil-N(beta-hidroxi-etil)adipamida	1,8	0,7	40	Ninguna	Vejiado > 100 ciclos
D	Bis/N,N-di(beta-hidroxi-etil)adipamida	1,6	2,0	18	Trazas	Vejiado 5%
E	Bis/N-metil-N(beta-hidroxi-etil)sucínamida	1,6	0,92	25	Ninguna	Vejiado 10%
F	Control - sin reticulante	2,0	2,0	60	Moderada	Muy vejiado 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. O 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).

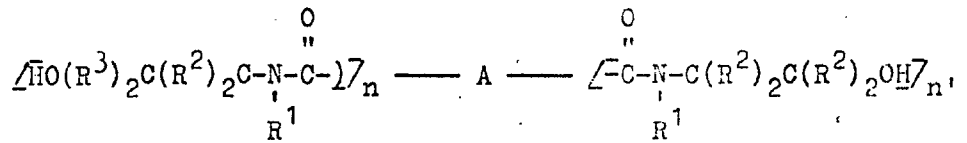
N O T A

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 preparar una composición polimérica autocurable, caracterizado porque comprende copolimerizar monómero que contiene al menos un grupo carboxi con una beta-hidroxiálquilamida etilénicamente insaturada. - - - - -

10. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la beta-hidroxiálquilamida tiene la fórmula: - -



15. en la cual A es un radical etilénicamente insaturado; R¹ es hidrógeno, alquilo o hidroxiálquilo inferiores; R² y R³ son radicales iguales o diferentes elegidos de entre hidrógeno y alquilo inferior de cadena recta o ramificada o uno de los radicales R² y uno de los radicales R³ 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 R¹ hidroxiálquilo (C₁ - C₅) cuando n' es 0. - - - - -

20. 3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque la funcionalidad carboxi se deriva de ácido acrí-

lico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico, ácido itacónico, ácido 2-metilitacónico o ácido beta-metilenglutárico. - - - - -

5. 4.- Procedimiento de autocurado, de composiciones poliméricas autocurables obtenidas según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por calentar el polímero a una temperatura de 125 a 400°C, hasta que se logra su curación. - - - - -

10. 5.- "METODO DE PREPARAR UNA COMPOSICION POLIMERICA AUTOCURABLE Y PROCEDIMIENTO DE AUTOCURADO CORRESPONDIENTE".-

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintinueve hojas foliadas y mecanógrafiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 30 OCTUBRE 1976
P.A. M. CURELL SUÑOL

