



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	702092	10	A1
	21				
	22	FECHA DE PRESENTACION	29 Junio 1979		

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		62 PAIS
61 NUMERO	63 FECHA	
P 28 29 652.8	6 Julio 1978	República Federal Alemana
64 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F 26/02, C08F 2/14	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS DE N-VINILAMIDA"		
61 SOLICITANTE (S)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6230 Frankfurt/Main 80 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA		
62 INVENTOR (ES)		
Dr. Wilfried Eichhorn De nacionalidad alemana ha cedido sus derechos a la solicitante; (Ley alemana de empleados inventores de 28-7-57)		
63 TITULAR (ES)		
La misma solicitante		
64 REPRESENTANTE		
D. Pablo Agudo Obregón		

POOR QUALITY

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS DE N-VINI
LAMIDA".

Memoria descriptiva

Es sabido que polimeros de N-vinilamida se preparan mediante polimerización de N-vinilamidas terciarias alifáticas con ayuda de compuestos peróxidicos y/o de compuestos azóicos como catalizadores en presencia de hidrocarburos alifáticos (véase patente alemana 12 46 248 = patente de los Estados Unidos 36 96 085). El conocido procedimiento tiene el inconveniente de que los homopolimeros o copolimeros obtenidos según él, que resultan en forma de polvo, contienen todavía considerables cantidades de monómeros residuales; éstos deben ser eliminados de la manera más amplia posible por medio de medidas adicionales de procedimiento, dado que de lo contrario provocan contaminaciones del medio ambiente y pueden producir perturbaciones en la utilización ulterior de los polimeros. Además un elevado contenido de monómeros residuales reduce el rendimiento de polimeros y perjudica con ello la rentabilidad del procedimiento.

Misión de la invención es el desarrollo de un procedimiento perfeccionado para la preparación de polimeros de N-vinilamida, que no presenta el inconveniente del procedimiento conocido y hace posible la síntesis de polimeros

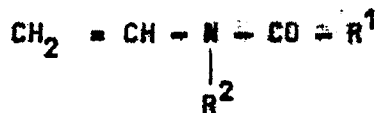
de N-vinilamida con pequeño contenido de monómeros residuales.

25 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros de N-vinilamida mediante poli-
merización de una amida terciaria de ácido N-vinilcarboxí-
lico - eventualmente junto con un compuesto olefinicamente
insaturado capaz de copolimerización - en presencia de un
hidrocarburo alifático inerte a una temperatura de 0 hasta
30 150°C y en presencia de iniciadores radicalmente activos y
se caracteriza porque la polimerización se realiza en pre-
sencia (a) de un iniciador, que es soluble en la amida monó-
mera de ácido N-vinilcarboxílico en condiciones normales e
insoluble en el hidrocarburo empleado, y (b) de un iniciador,
que es soluble en el hidrocarburo empleado en condiciones
35 normales.

Por amidas terciarias de ácido N-vinilcarboxílico
se entienden compuestos de la fórmula (I),

(I)

40



45 donde R¹ es un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbó-
nico con 1 hasta 20, preferentemente con 1 hasta 8 átomos

de carbono y R^2 significa un radical alcohol con 1 hasta 20, preferentemente con 1 hasta 8 átomos de carbono, que puede ser sustituido con un grupo amino totalmente alcoholado, cuyos radicales alcohol presentan preferentemente en
50 cada caso 1 hasta 4 átomos de carbono. El radical hidrocarburo mencionado anteriormente puede ser un radical alifático, cicloalifático o aromático; se prefiere un radical alcohol con 1 hasta 6 átomos de carbono.

Amidas de ácido N-vinilcarboxílico empleadas con
55 forme a la invención son por ejemplo N-vinil-N-alcohol-formamidas, N-vinil-N-alcohol-acetamidas, N-vinil-N-alcohol-propionamidas, N-vinil-N-alcohol-butiramidas y N-vinil-N-alcohol-isobutiramidas; siendo en cada caso el radical alcohol preferentemente un radical metilo, etilo, propilo, isopropilo o ter-butilo.
60

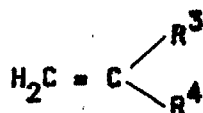
La preparación de las amidas de ácido N-vinilcarboxílico se efectúa según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante reacción de amidas de ácido carboxílico sustituidas en N, con acetileno en fase líquida a una temperatura
65 de 90 hasta 300°C con ayuda de catalizadores básicos, por ejemplo metales alcalinos y compuestos de metales alcalinos de las amidas mencionadas anteriormente (véase DAS 11 76 124= patente de los Estados Unidos 33 24 177).

El procedimiento conforme a la invención es adecuada
70 do también para la preparación de copolímeros de amida de

ácido *N*-vinilcarboxílico, Como comonómeros son adecuados sobre todo compuestos olefinicamente insaturados de la fórmula (II).

75

(II)



80

donde R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R^4 significa un átomo de hidrógeno, un radical alcohol con 1 hasta 4 átomos de carbono un radical alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, un radical alcoholcarboxi con 2 hasta 18, preferentemente con 2 hasta 10 átomos de carbono, un grupo nitrilo, un radical aminocarbonilo, un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro, o un radical alcoxicarbonilo con 2 hasta 12, preferentemente con 2 hasta 9 átomos de carbono.

85

90

95

Comonómeros adecuados son especialmente (a) olefinas, por ejemplo estileno, propileno e isobutileno, (b) éter vinílico, por ejemplo éter vinilmetílico, éter vinilstilílico y éter vinil-*n*-butílico, (c) ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos, por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo y decanoato de vinilo, (d) acrilnitrilo y metilacrilnitrilo, (e) acrilamida y metacrilamida, (f) halogenuros de vinilo, por ejemplo cloruro de vinilo (g) ésteres de ácido acrílico de alcoholes monovalentes, por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etil

hexilo, así como (h) ésteres de ácido metacrílico de alco-
noles monovalentes, por ejemplo metacrilato de metilo, meta-
crlato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de hexi-
lo, metacrilato de octilo y metacrilato de 2-etilhexilo. Son
100 igualmente adecuados diésteres de ácido maleico y diésteres
de ácido fumérico, especialmente de alcoholes monovalentes
con 2 hasta 10, preferentemente con 3 hasta 8 átomos de car-
bono, por ejemplo maleinato de dibutilo, maleinato de dihexi-
lo, maleinato de dioctilo, fumarato de dibutilo, fumarato
105 de dihexilo y fumarato de dioctilo.

El hidrocarburo alifático inerte empleado conforme
a la invención es usualmente un alcano lineal o ramificado
con 3 hasta 20, preferentemente con 4 hasta 10 átomos de
carbono, por ejemplo un propano, butano, pentano, hexano,
110 heptano, octano, nonano o decano. La proporción en peso de
hidrocarburo a monómero es de 20 : 1 hasta 0,5 : 1, prefe-
rentemente de 10 : 1 hasta 1 : 1.

Nota esencial de la invención es la utilización
de dos iniciadores, de los cuales (a) uno es soluble en la
115 amida monómera de ácido N-vinilcarboxílico en condiciones
normales y es insoluble en el hidrocarburo empleado en cada
caso, (b) el otro en cambio debe ser soluble en el hidrocar-
buro empleado en condiciones normales. En tal caso carece
básicamente de importancia a qué clase de compuesto químico
120 pertenece el iniciador insoluble en hidrocarburo y el soluble

en hidrocarburo.

Como iniciador soluble en monómero e insoluble en hidrocarburo se emplea usualmente un compuesto azoico alifático o un compuesto peroxídico orgánico. Ejemplos de tales son especialmente nitrilo de ácido azodisobutírico, (ácido azo- γ , γ' -bis(4-cianovalérico) y azodicarbonamida.

125

La cantidad del iniciador insoluble en hidrocarburo es de 0,1 hasta 4, preferentemente de 0,2 hasta 2 por ciento en peso (referido a la cantidad de monómero global).

130

Como iniciador soluble en hidrocarburo sirve especialmente un compuesto peroxídico orgánico, preferentemente un éster de un ácido peroxídico. Son especialmente adecuados ésteres de un alcohol ramificado, que presenta 3 hasta 8, preferentemente 3 ó 4 átomos de carbono, con ácido percarbónico, o con un ácido percarboxílico alifático monobásico, que presenta 4 hasta 12, preferentemente 4 hasta 8 átomos de carbono. Por ejemplo hay que mencionar aquí percarbonato de diisopropilo, percarbonato de di-t-butilo, percarbonato de bis(2-etilhexilo), perisobutirato de isopropilo, perisobutirato de t-butilo, perpivalato de isopropilo, perpivalato de t-butilo, peroctoato de isopropilo y peroctoato de t-butilo así como peróxido de dilauroilo y peróxido de dibenzoilo. La cantidad del iniciador soluble en hidrocarburo es de 0,02 hasta 2,0, preferentemente de 0,1 hasta 1,0 por ciento en peso (referido a la cantidad de monómero global).

135

140

145

La polimerización por precipitación conforme a la invención se realiza usualmente a una temperatura de 0 hasta 150°C, preferentemente de 40 hasta 120°C. La utilización de gas inerte, por ejemplo de nitrógeno o de gases nobles tales como argón, es conveniente.

La utilización de un regulador no es forzosamente necesaria, pero sí eventualmente recomendable. Como sustancias reguladoras son adecuados mercaptanos alifáticos, aldehidos alifáticos inferiores y sobre todo peróxidos orgánicos, que no son activos como iniciadores en las condiciones de reacción dadas, especialmente mercaptanos alifáticos con 4 hasta 16 átomos de carbono, por ejemplo n-butilmercaptano, t-butilmercaptano y n-dodecilmercaptano, además aldehidos alifáticos con 2 hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo acetaldéhido, propionaldehido y butiraldehido, así como t-butilhidroperóxido.

Una forma de realización preferida del procedimiento conforme a la invención consiste en que primeramente se dispone previamente en el reactor la cantidad principal, preferentemente 60 hasta 80 por ciento en peso, del hidrocarburo alifático inerte y se calienta a la temperatura de polimerización, después la amida de ácido N-vinilcarboxílico - eventualmente junto con un comonomero - juntamente con la cantidad residual, preferentemente 40 hasta 20 por ciento en peso, del hidrocarburo alifático inerte y con el iniciador insoluble

175 en hidrocarburo así como eventualmente con un regulador se añade dosificadamente con movimiento constante del hidrocarburo dispuesto previamente, después de ello se añade el iniciador soluble en hidrocarburo y finalmente se lleva a término la polimerización mediante calentamiento posterior.

180 Después de terminar la reacción de polimerización se enfría a temperatura ambiente la mezcla de reacción, y el polímero precipitado, que resulta en forma de polvo o en forma granulada, es aislado y secado. El aislamiento se efectúa preferentemente mediante filtración y el secado se efectúa a temperatura elevada, preferentemente a una temperatura de 90 hasta 120°C, eventualmente bajo gas inerte.

185 Los polímeros obtenidos mediante el procedimiento conforme a la invención son adecuados como coloides protectores y agentes dispersantes para polimerizaciones por emulsión o suspensión así como agentes espesantes y como agentes auxiliares para productos textiles.

190 Los siguientes ejemplos explican la invención y manifiestan las ventajas frente al estado de la técnica, que resulta observable a partir de los ejemplos comparativos. Todos los datos relativos a porcentajes se refieren al peso, si no se indica lo contrario. Los contenidos de monómeros residuales se determinan en cada caso mediante cromatografía en gas.

195 Ejemplo 1

En un autoclave de agitación de 1 litro, lavado con nitrógeno, con envoltura de refrigeración y de calentamiento se disponen previamente 390 g de n-hexano y se calientan con agitación a una temperatura de 90°C. Después en el curso de 3 horas se añade dosificadamente una mezcla a base de 155 g de N-vinil-N-metil-acetamida, 12 g de maleinato de bis(2-etilhexilo), 135 g de n-hexano, 0,8 g de nitrilo de ácido azodiisobutírico y 0,4 g de t-butil-hidroperóxido. Después de la subsiguiente adición de 1,2 g de peroxoato de t-butilo, disueltos en 20 g de n-hexano, la mezcla de reacción para la polimerización posterior se mantiene durante otras 3 horas a una temperatura de 90°C. Después de ello el contenido del autoclave se enfría a temperatura ambiente, y el copolímero de grano fino es aislado mediante filtración de la mezcla. El copolímero húmedo contiene todavía 42 % de n-hexano y 0,8 % de N-vinil-N-metil-acetamida monómera. Después de secar durante 30 minutos a 110°C, el copolímero de poco olor contiene todavía 1,8 % de porciones volátiles, esencialmente N-vinil-N-metil-acetamida.

215 Ejemplo 2.

Se repite el ejemplo 1, pero la cantidad del peroxoato de t-butilo es sólo de 0,6 g. El copolímero húmedo contiene todavía 37 % de n-hexano y 1,3 % de N-vinil-N-metil-acetamida monómera. Después del secado, el copolímero de poco olor contiene todavía 2,6 % de porciones volátiles, esen

encialmente N-vinil-N-metil-acetamida.

Ejemplo 3

225 Se repite el ejemplo 1, pero en lugar de peroxoato
de t-butilo se emplea ahora percarbonato de diisopropilo,
y la temperatura durante la polimerización posterior es de
70°C en lugar de 90°C. El copolímero húmedo contiene todavía
46 % de n-hexano y 1,0 % de N-vinil-N-metil-acetamida monó-
mera. Después de secar, el copolímero de poco olor contiene
230 todavía 2,3 % de porciones volátiles, esencialmente N-vinil-
N-metil-acetamida.

Ejemplo 4

235 Se repite el ejemplo 1, pero en lugar de peroxoato
de t-butilo se emplea ahora perivalato de t-butilo, y la
temperatura durante la polimerización posterior asciende a
80°C en lugar de a 90°C. El copolímero húmedo contiene toda-
via 38 % de n-hexano y 1,2 % de N-vinil-N-metil-acetamida
monómera. Después de secar, el copolímero de poco olor con-
tiene todavía 2,5 % de porciones volátiles, esencialmente
N-vinil-N-metil-acetamida.

240 Ejemplo comparativo 1

Se repite el ejemplo 1, pero en lugar de la solu-
ción de 1,2 g de peroxoato de t-butilo en 20 g de n-hexano
se emplea ahora una suspensión de 1,2 g de nitrilo de ácido
azodisebutírico en 20 g de n-hexano. El copolímero húmedo
245 contiene todavía 40 % de n-hexano y 3,9 % de N-vinil-N-metil-

acetamida monómera. Después de secar, el copolímero de olor intenso contiene todavía 6,3 % de porciones volátiles, esencialmente N-vinil-N-metil-acetamida.

Ejemplo comparativo 2

250 Se repite el ejemplo 1, pero en lugar de la solución de 1,2 g de peroxoato de t-butilo en 20 g de n-hexano se emplea ahora una solución de 1,2 g de nitrilo de ácido azodisobutírico en 10 g de N-vinil-N-metil-acetamida. El copolímero húmedo contiene todavía 36 % de n-hexano y 3,7 %
255 de N-vinil-N-metil-acetamida monómera. Después de secar, el copolímero de olor intenso contiene todavía 6 % de porciones volátiles, esencialmente N-vinil-N-metil-acetamida.

Ejemplo 5

260 En un autoclave de 1 litro, lavado con nitrógeno, con envoltura o camisa de refrigeración y de calentamiento, se disponen previamente 390 g de n-heptano y 6 g de acrilato de 2-etilhexilo y se calientan con agitación a una temperatura de 90°C. Después, en el curso de 3 horas, se añade dosificadamente una mezcla a base de 155 g de N-vinil-N-metil-acetamida, 135 g de n-heptano y 0,6 g de nitrilo de ácido azodisobutírico. Después de la subsiguiente adición de 1,0 g
265 de peroxoato de t-butilo disuelto en 20 g de n-heptano, la mezcla de reacción para la polimerización posterior se mantiene durante otras 3 horas a una temperatura de 90°C.
270 Después de ello el contenido del autoclave se enfría a temp

275 ratura ambiente, y el copolímero en forma de polvo es aislado mediante filtración de la mezcla. El copolímero húmedo contiene todavía 49 % de n-heptano y 0,9 % de N-vinil-N-metil-acetamida. Después de secar durante 30 minutos a 110°C, el copolímero de poco olor contiene todavía 1,9 % de porciones volátiles, esencialmente N-vinil-N-metil-acetamida.

Ejemplo 6

280 Se repite el ejemplo 5, pero sin acrilato de 2-etilhexilo, ahora en lugar de peroctoato de t-butilo se emplea perpivalato de t-butilo y la temperatura durante la polimerización posterior asciende a 80°C en lugar de a 90°C. El homopolímero húmedo de N-vinil-N-metil-acetamida contiene además 43 % de n-heptano y 1,4 % de monómero residual. Después de secar, el polímero de poco olor contiene todavía 2,8 % de porciones volátiles, esencialmente monómero residual.

Ejemplo comparativo 3

290 Se repite el ejemplo 5, pero sin adición de solución de peroctoato de t-butilo. El copolímero húmedo contiene todavía 44 % de n-heptano y 3,0 % de N-vinil-N-metil-acetamida monómera. Después de secar, el copolímero de olor intenso contiene todavía 6,1 % de porciones volátiles, esencialmente N-vinil-N-metil-acetamida.

Ejemplo comparativo 4

295 Se repite el ejemplo 5, pero en lugar de la solu

300 ción de peroxoato de t-butilo se emplean ahora 4,0 g de una solución acuosa al 30 % de la sal sódica del ácido 4,4-azo-bis(4-cianovalérico). El copolímero húmedo contiene todavía 41 % de n-heptano, 1,6 % de agua y 2,9 % de N-vinil-N-metil-acetamida. Después de sacar, el copolímero de olor intenso contiene todavía 6,6 % de porciones volátiles, esencialmente N-vinil-N-metil-acetamida.

305 Los resultados de los precedentes ejemplos conformes a la invención y de los ejemplos comparativos están recopilados en la siguiente tabla.

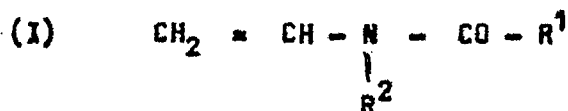
Ejemplo	Iniciador soluble en hidrocarburo	Contenido de VIMA en el polímero húmedo (%)	Porciones volátiles en el polímero seco (%)
1	Peroctoato de t-butilo	0,8	1,8
310 2	Peroctoato de t-butilo	1,3	2,6
3	Percarbonato de diisopropilo	1,0	2,3
4	Perpivalato de t-butilo	1,2	2,5
Comparación 1		3,9	6,3
Comparación 2		3,7	6
315 5	Peroctoato de t-butilo	0,9	1,9
6	Perpivalato de t-butilo	1,4	2,8
Comparación 3	-	3,0	6,1
Comparación 4	-	2,9	6,6

320 † VIMA = N-vinil-N-metil-acetamida

REIVINDICACIONES

325 1). Procedimiento para la preparación de polí-
res de N-vinilamida mediante polimerización de una amida
terciaria de ácido N-vinilcarboxílico, eventualmente junto
con un compuesto olefinicamente insaturado capaz de copoli-
330 merización, en presencia de un hidrocarburo alifático insat-
to a una temperatura de 0 hasta 150°C y en presencia de
iniciadores radicalmente activos, que se caracteriza porque
la polimerización se realiza en presencia de (a) un inicia-
dor, que es soluble en la amida monómera de ácido N-vinil-
carboxílico en condiciones normales e insoluble en el hidro-
carburo empleado y (b) de un iniciador, que es soluble en
el hidrocarburo empleado en condiciones normales.

335 2). Procedimiento según la reivindicación 1a, que
se caracteriza porque la amida de ácido N-vinilcarboxílico
es un compuesto de la fórmula (I).



340 donde R¹ es un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo
nado con 1 hasta 20 átomos de carbono y R² representa un
radical alcoholo con 1 hasta 20 átomos de carbono, que puede
ser sustituido con un grupo amino totalmente alcoholado.

345 3). Procedimiento según la reivindicación 1a, que
se caracteriza porque como iniciador (a) se emplea un com-

puesta azoico alifático o un compuesto peroxídico.

4). Procedimiento según la reivindicación 1a, que se caracteriza porque como iniciador (b) se emplea un compuesto azoico alifático o un compuesto peroxídico.

350

5). Procedimiento según la reivindicación 4a, que se caracteriza porque como compuesto peroxídico se emplea un éster de un ácido peroxídico.

355

6). Procedimiento según la reivindicación 4a, que se caracteriza porque como compuesto peroxídico se emplea un éster de alcohol ramificado, que presenta 3 hasta 8 átomos de carbono, con ácido percarbónico o con un ácido percarboxílico alifático monobásico, que presenta 1 hasta 12 átomos de carbono.

360

7). " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLI
MEROS DE N-VINILAMIDA".

Esta memoria consta de 15 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 29 de Junio de 1.979


PABLO AGUDO OBREGON