



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos suministrados en la presente solicitud y de acuerdo con el contenido de la memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

10 ES	11 NUMERO 484 324	16 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 20-9-79	

40 PRIORIDADES:	42 FECHA	43 PAIS
41 NUMERO		
P 28 41 045.9	21 de septiembre de 1978	República Federal Alemana.
P 28 41 046.0	21 de septiembre de 1978	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	48 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F 4/04, C08F 22/02	49 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA C02C R3/00, C08J 9/00
------------------------	---	---

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE (N,N' -HIDROXIALQUIL)-AMIDINAS DE ACIDO AZO-DI-ISOBUTIRICO.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Ernst Roos.; Herbert Bartl.; Klaus Schuster.; Adolf Schmidt..

73 TITULAR (ES)

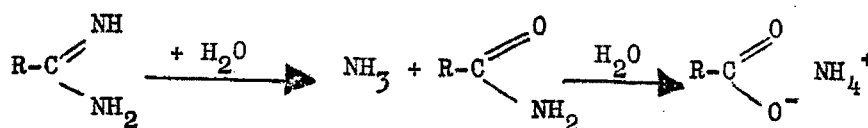
74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La invención se refiere a nuevas (N,N'-hidroxialquil)-amidinas de ácido azo-di-isobutírico y a su empleo como iniciadores de la polimerización, como medios de reticulación y agentes propulsores para la obtención de materiales espumados.

5 Por la patente US 2 599 299 se conoce la obtención del dicloruro de la amidina de ácido azo-di-isobutírico.

Por la publicación alemana DE-AS 1 693 164 se conoce además la obtención de la amidina de ácido azo-di-isobutírico libre de ácido donde, sin embargo, se han de tomar medidas de precaución especiales para que el producto húmedo de agua no se descomponga.

También se ha descrito ya el empleo de éstos compuestos como iniciadores de la polimerización (véase patente US 2 599 300). Sin embargo no se pudieron aprovechar hasta ahora industrialmente debido a la inestabilidad de los iniciadores, así como también debido a los problemas de corrosión y de coagulación que se presentan al ser empleados como iniciadores. Esto se atribuye especialmente a la hidrólisis de los grupos amidina libres que conduce a amoníaco, grupos amida y grupos de sal amónica:

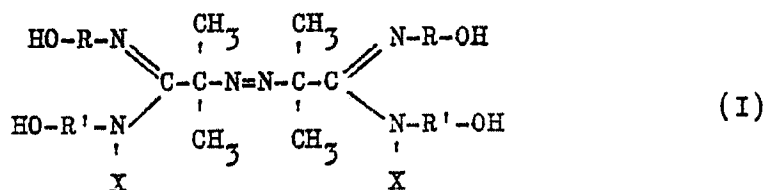


20 R = Residuo de la molécula iniciadora

Si bien la solubilidad en agua de los mencionados formadores de radicales representa una propiedad muy deseable para la

polimerización en suspensiones ó emulsiones acuosas, en muchos casos perturba el desarrollo de la polimerización la presencia de las sales. en emulsiones sensibles puede provocar ésto una coagulación prematura e indeseada de las emulsiones. Por otra parte molesta en muchos casos también la incorporación de grupos en forma de sal en el polímero y puede influenciar muy desventajosamente sus propiedades.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se pueden evitar las desventajas arriba mencionadas mediante el empleo de las nuevas (N,N'-hidroxialquil)-amidinas de ácido azo-di-isobutírico de fórmula (I)



donde

R y R' significan restos alquileo lineales ó ramificados con 2 hasta 4 átomos de carbono y

X significa hidrógeno ó -R'-OH,

como iniciadores de la polimerización. Además se obtienen polímeros que debido a la incorporación de los grupos hidroxialquilo hidrófilos muestran unas propiedades muy especiales y deseadas.

Preferentemente significan en la fórmula (I), R y R' restos de alquileo lineales ó ramificados con 2 hasta 3 átomos de carbono, tales como $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ó $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$

y X significa hidrógeno ó R'-OH.

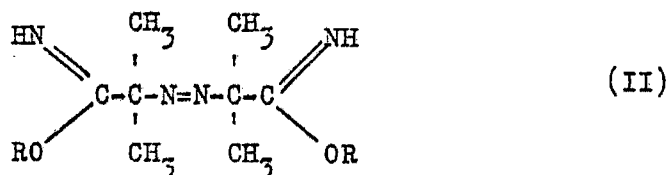
Especialmente R y R' en la fórmula (I) son iguales y significan un resto alquileo lineal con 2 átomos de carbono (= res-

to etileno) mientras X significa hidrógeno ó el resto -hidroxietilo.

Las (N,N'-hidroxialquil)-amidinas de ácido azo-di-isobutírico de fórmula (I) son objeto de la invención, así como su empleo como formadores de radicales para los procesos de polimerización de compuestos insaturados y/ó procesos de reticulación de compuestos polimerizables varias veces insaturados.

La obtención de las (N,N'-bis-hidroxialquil)-amidinas de ácido azo-di-isobutírico y (N,N'-tris-hidroxialquil)-amidinas de ácido azo-di-isobutírico de la presente invención se puede lograr

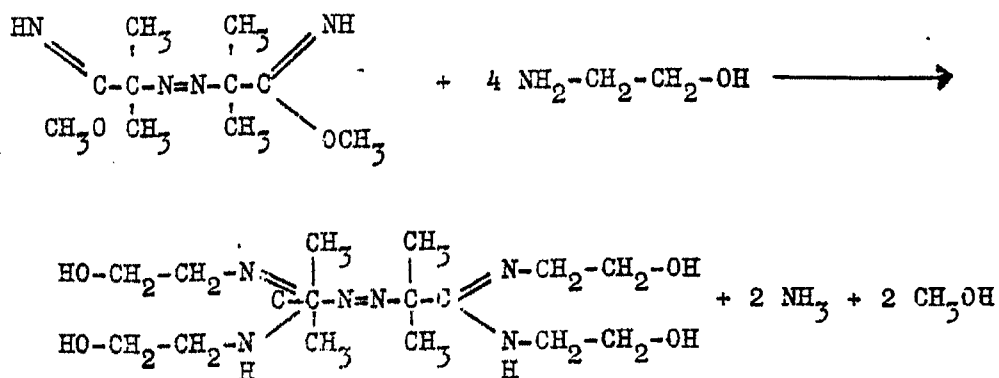
- A) haciendo reaccionar amidina de ácido azo-di-isobutírico no sustituida en los átomos de nitrógeno ó la amidina sustituida en los átomos de nitrógeno por 1 hasta 5 restos de hidroxialquilo con 2 - 4 átomos de carbono, con óxidos de alquileo (C₂ - C₄), ó
- B) haciendo reaccionar los iminoalquilésteres de ácido azo-di-isobutírico de fórmula general (II) con monoalcanolaminas ó mezclas de monoalcanol- y di-alcanolaminas.



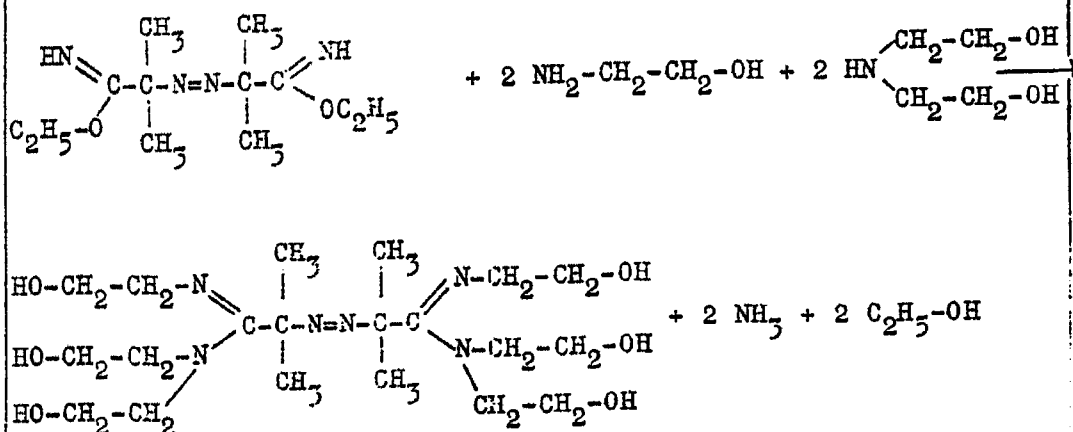
En la fórmula (II) significa R restos alquilo inferiores con 1 - 4 átomos de carbono.

Como ejemplo sea descrita la reacción de los iminoetiléteres de ácido azo-di-isobutírico con monoetanolamina /esquema de fórmulas (IIIa)/ y la reacción de los iminoetiléteres de ácido azo-di-isobutírico con una mezcla de mono- y dietanolamina /esquema de fórmulas (IIIb)/:

(IIIa)



(IIIb)



Se pueden obtener sin más las (N,N'-bis- ó bien N,N'-tris-hidroxiálquil)-amidinas de ácido azo-di-isobutírico haciendo reaccionar amidina de ácido azo-di-isobutírico inicialmente en parte con un óxido alquilénico y a continuación condensando hasta el grado de sustitución deseado con mono- y/ó dialcanolamina, ó bien seleccionando la secuencia inversa. Por otra parte se pueden hacer reaccionar

los grupos imino de los iminoalquiléteres de ácido azo-di-isobutírico primeramente total ó parcialmente con un óxido alquilénico y a continuación condensar los grupos alquiléter y, en caso dado, los restantes grupos imino con mono- y/ó dialcanolamina hasta la N,N'-bis-(hidroxialquil)- ó bien N,N',N'-tris-(hidroxialquil)-amidina del ácido azo-di-isobutírico.

Preferentemente se obtienen las N,N'-bis- ó bien N,N',N'-tris-(hidroxialquil)-amidinas de ácido azo-di-isobutírico por reacción de los iminoalquiléteres del ácido azo-di-isobutírico con monoalcanolaminas ó con mezclas de monoalcohol- y dialcanolaminas. (proporción molar 1:1).

La reacción de adición con los óxidos alquilénicos ó bien la condensación con mono- y/ó dialcanolamina se efectúa a 0 - 50°C, preferentemente 20 - 45°C. Las reacciones se pueden efectuar libres de disolvente ó en presencia de disolventes orgánicos que sean indiferentes con respecto a los reactantes bajo las condiciones de reacción, por ejemplo, en alcoholes tales como, metanol, etanol, en éteres, tales como dietiléter ó dioxano; en cetonas, tales como acetona ó etilmetilcetona, pero también en hidrocarburos alifáticos ó aromáticos. Las reacciones se pueden realizar sin presión ó también bajo presiones hasta 50 bar.

Como óxidos alquilénicos entran en consideración: Oxido etilénico, óxido propilénico, 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano, 1,2-epoxi-2-metilpropano, preferentemente el óxido etilénico y óxido propilénico, en especial el óxido etilénico.

Para la reacción con los iminoalquiléteres se pueden emplear: Etanolamina, dietanolamina, 1-amino-propanol-(2), bis-(2-hidroxi-propil)-amina, 1-amino-propanol-(3), bis-(3-hidroxi-propil)-amina, isopropanolamina, diisopropanolamina, 1-amino-butanol-(4), bis-(4-hidroxi-butil)-amina, 1-amino-butanol-(3), bis-(3-hidroxi-butil)-

amina, 1-amino-butanol-(2), bis-(2-hidroxi-butyl)-amina, 1-amino-2-
 metil-propanol-(2), bis-(2-hidroxi-2-metil-propil)-amina, 2-amino-2-
 metil-propanol-(1), bis-(monohidroxi-terc.-butyl)-amina, 1-amino-2-
 metil-propanol-(3) y bis-(3-hidroxi-2-metil-propil)-amina ó las mezclas
 5 de las aminas antes mencionadas.

Con preferencia se emplean: Etanolamina, dietanol-
 amina, 1-amino-propanol-(2), bis-(2-hidroxi-propil)-amina, 1-amino-
 propanol-(3), bis-(3-hidroxi-propil)-amina, isopropanolamina, diiso-
 propanolamina ó sus mezclas, especialmente etanolamina ó dietanolami-
 10 na ó sus mezclas.

Los óxidos alquilénicos se emplean preferentemente
 en cantidades tales de manera que por un grupo imino de las amidinas
 ó de los iminoéteres corresponda aproximadamente 1 mol y por un grupo
 amino de las amidinas aproximadamente 2 moles de óxido alquilénico.

15 De las alcanolaminas ó bien dialcanolaminas se emplean preferentemente
 en cada caso 1 mol por grupo imino, amino ó alquiléter de las amidi-
 nas ó bien iminoéteres.

La reacción de los iminoalquiléteres con las ami-
 nas a amidinas es en principio conocido por la literatura (véase
 20 Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl, 4ª edición, (1952),
 tomo 8, pag. 703); asimismo la hidroxialquilación de las amidinas con
 óxidos alquilénicos (véase patente US 2 980 554, columna 3, líneas
 41 - 43).

La obtención de los iminoalquiléteres de ácido azo-
 25 di-isobutírico, empleados como productos de partida, es asimismo cono-
 cida y se puede realizar, por ejemplo, según el procedimiento de la
 publicación alemana DE-OS 2 242 520 (páginas 31 - 32).

De las (N,N'-hidroxialquil)-amidinas de ácido azo-di-isobutírico ob-
 tenidas según el procedimiento mencionado sean indicadas por ejemplo:

(N,N'-bis-2-hidroxietil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico,
 (N,N'-bis-3-hidropropil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico,
 (N,N'-bis-2-hidropropil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico,
 (N-2-hidroxietil-N'-3-hidropropil)-amidina de ácido azo-di-isobuti-
 5 rico,
 (N-2-hidroxietil-N'-2-hidropropil)-amidina de ácido azo-di-isobuti-
 rico,
 (N,N'-bis-3-hidroxibutil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico,
 (N,N',N'-tris-2-hidroxietil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico,
 10 (N,N',N'-tris-3-hidropropil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico,
 (N,N',N'-tris-2-hidropropil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico,
 (N-2-hidroxietil-N',N'-bis-3-hidropropil)-amidina de ácido azo-di-
 isobutírico,
 (N-2-hidroxietil-N',N'-bis-2-hidropropil)-amidina de ácido azo-di-
 15 isobutírico,
 (N-3-hidropropil-N',N'-bis-2-hidroxietil)-amidina de ácido azo-di-
 isobutírico,
 (N-2-hidropropil-N',N'-bis-2-hidroxietil)-amidina de ácido azo-di-
 isobutírico.

20 Las (N,N'-hidroxialquil)-amidinas de ácido azo-di-
 isobutírico obtenidas bajo las condiciones de reacción indicadas en
 una reacción llana y con buenos rendimientos representan unos aceites
 hidrosolubles de color amarillo hasta amarillo-naranja. Se pueden uti-
 lizar como formadores de radicales en los procesos de polimerización
 25 de compuestos insaturados. Se pueden emplear, además, en los procesos
 de reticulación de ó con compuestos ó bién productos insaturados, en
 caso dado bajo espumación. Además es posible su empleo como agentes
 propulsores en la fabricación de materiales espumados.

30 A continuación, así como en los ejemplos 7 hasta 19,
 se describe el empleo de las (N,N'-hidroxialquil)-amidinas de ácido

azo-di-isobutírico para la obtención de dispersiones acuosas de polí-
mero.

Las dispersiones de polímero se preparan frecuentemente para el empleo como material de recubrimiento ó, en combinación
5 con pigmentos y materiales de carga, como revestimientos para madera, metal, materiales sintéticos, productos cerámicos y similares. Para obtener una buena adhesión de los recubrimientos sobre el sustrato, también en atmósfera húmeda ó en presencia de agua, es importante que el contenido en sales hidrosolubles en una película de polímero sea
10 lo más bajo posible.

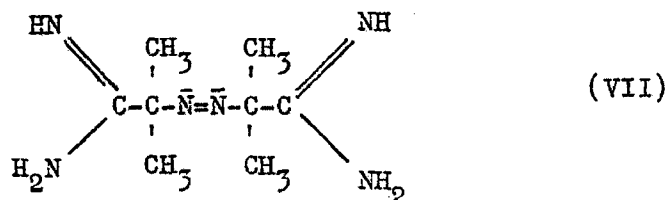
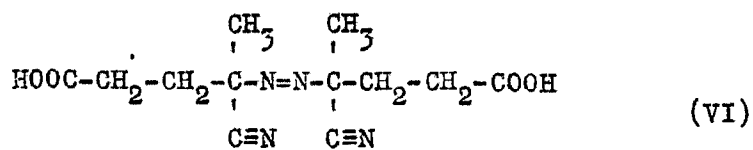
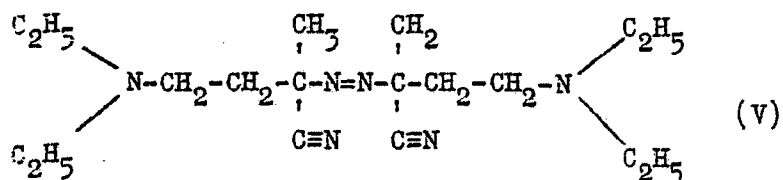
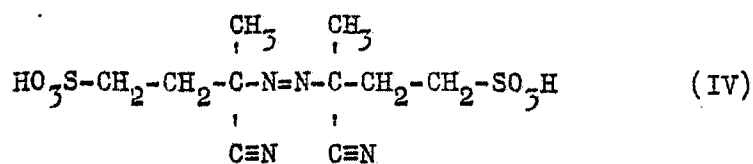
Mediante las sales no solo se empeora la adhesión de las películas sobre el sustrato, sino que también se favorece que la película se suelte de la superficie. Esto resulta especialmente crítico cuando el polímero es duro y poco pegajoso; reducidas cantidades de sal perturban entonces en forma especialmente sensible la
15 coalescencia de las partículas de Latex. En presencia de agua se presentan en las superficies límites de difusión de las partículas de Latex unas presiones osmóticas por las sales que se disuelven y que conducen a un encretamiento del aglutinante y a su plastificación
20 hasta disolución.

Por ésta razón se ha propuesto polimerizar con peróxido de hidrógeno ó derivados no salinos, hidrosolubles, del perhidrol, tal como hidroperóxido de terc.-butilo. Estos Latex muestran sin embargo una mala estabilidad a los iones y al cizallamiento. Fre-
25 cuentemente se ha recomendado polimerizar con cantidades muy reducidas de persulfatos. Esto conduce sin embargo a unos preparados no reproducibles que, en caso dado, pueden coagular totalmente.

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener dispersiones de polímero sin la ayuda de sales inorgánicas que empeoren
30 la adhesión y la resistencia al agua de los polímeros si como inicia-

dores de la polimerización, en lugar de los persulfatos alcalinos ó amónicos usuales ú otros compuestos de peroxi salinos, se emplean (N,N'-hidroxialquil)-amidinas de ácido azo-di-isobutírico de fórmula (I).

Estas amidinas son una valiosa adición a los ya conocidos dinitrilo de ácido α, α' -azo-(α -metil- γ -sulfo)-butírico (IV) (véase publicación alemana DE-AS 1 111 395), a los azodinitrilos del tipo del dinitrilo de ácido α, α' -azo-(α -metil- γ -dietilamino)-butírico (V) (véase patente US 2 605 260), del tipo del dinitrilo de ácido γ, γ' -azo-(γ -cian)-valeriánico = α, α' -azo-(α -metil- γ -sulfo)-butírico (VI) (véase patente US 2 520 338) ó finalmente de la 2,2'-azo-(2-metil-propion-amidina) (VII), (véase patente US 2 599 299 y 2 599 300) hidrosolubles.



Las amidinas del tipo (VII) se emplean generalmente como sales clorhídricas (véase patente US 2 599 300). Estas se han de emplear, sin embargo, en estado enfriadas con hielo para evitar una descomposición ó bién hidrólisis indeseada (véase el ejemplo para la obtención de un Latex de polietileno con la amidina de un azodinitri-
5 lo en: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4a edición, tomo XIV/1 (1961) páginas 222 y sig.). Los iones cloruro repercuten sin embargo en un Latex destinado al sector para la protección contra la corrosión en forma especialmente perjudicial, yá que aceleran la for-
10 mación de óxidos. Además, las amidinas del tipo (VII) solamente pueden desarrollar un efecto ventajoso en un preparado neutro ó ácido.

Por el contrario, los iniciadores de fórmula (I) de la presente invención, son estables en solución acuosa a temperatu-
ra ambiente. Actúan tanto en medio ácido como también alcalino y son
15 excelentemente hidrosolubles.

Los compuestos del tipo (VI) solo son solubles en medio alcalino ó neutro y poco adecuados para los monómeros que se han de polimerizar preferentemente en medio ácido ó debilmente ácido.

Por el contrario, los compuestos del tipo (V) mues-
20 tran los iniciadores de la presente invención una ventaja esencial: éstos tienen en la molécula grupos OH libres que se pueden incorporar en el principio y final de una cadena polímera. Estos grupos OH faci-
litan una adhesión mejorada y son accesibles como grupos reactivos para las reacciones de reticulación y deseables para muchos fines de
25 aplicación.

Sí bién los compuestos correspondientes a la fórmula (IV) dán Latex estables, los grupos sulfo que introducen en los polímeros afectan en forma adversa la resistencia al agua de las pelí-
culas obtenibles de tales dispersiones. Además, los grupos ácidos de
30 los iniciadores del tipo (IV) se han de tamponar con bases, de manera

que, finalmente, no presentan ninguna ventaja particular sobre el persulfato potásico ó amónico generalmente usado.

Los iniciadores de fórmula (I) de la presente invención, se pueden emplear en medio alcalino, pero también en medio ácido. Ya con reducida dosificación conducen a altos rendimientos de polímero, tal y como se desprende de los ejemplos.

Ha demostrado ser especialmente ventajoso emplear los iniciadores de fórmula (I) como sales ó bien productos de adición de ácidos polimerizables. Mediante ésta medida se puede realizar la polimerización con valores pH arbitrarios de aproximadamente 3 hasta 9. Como ácidos polimerizables sean mencionados, por ejemplo, los ácidos carboxílicos mono-olefínicamente insaturados con 3 - 5 átomos de carbono, tales como el ácido acrílico, ácido metacrílico ó ácido crotonico, ácido maléico, ácido itacóico; además son adecuados los semiésteres de ácido maleico, los semiésteres del ácido itacóico, los semiésteres del ácido fumárico, en cada caso con 1 - 18 átomos de carbono en el componente alcohol. En caso dado se emplea también ácido vinilsulfónico, ácido metalilsulfónico ó ácido 2-N-acrilamido-2-metilpropansulfónico para el ajuste del valor pH cuando en primer plano está el deseo de una estabilidad al electrolito de las dispersiones.

Finalmente la reacción alcalina de los iniciadores de fórmula (I) se puede reducir mediante adición de ácidos alquilsulfónicos y/ó ácidos alquilarilsulfónicos, formandose sales con propiedades emulsionantes. También se pueden emplear ventajosamente los ácidos monocarboxílicos alifáticos.

La polimerización con los iniciadores de fórmula (I) se efectua preferentemente en el margen de temperaturas de 50 - 90°C, especialmente entre 50° y 80°C y sin presión ó bien a presiones hasta 200 bar.

Los iniciadores se pueden emplear en cantidades de

un 0,2 - 10 % en peso, referido al monómero total. En general se trabaja con cantidades de un 0,3 - 2 % en peso. Si se dá importancia a una incorporación más elevada de grupos hidroxilo, así como a un peso molecular bajo, entonces se emplean cantidades correspondientemente mayores.

Los iniciadores se pueden agregar en varias formas durante la reacción de polimerización. La dosificación de la cantidad de iniciador se puede efectuar en forma lineal con una velocidad que compense justamente la descomposición de los iniciadores a la temperatura de polimerización empleada. Pero también se puede presentar todo el iniciador ó agregar la cantidad principal con las últimas fracciones de monómero. Según la forma de la dosificación de los iniciadores se forman productos de diferente distribución del peso molecular y de diferentes propiedades.

En las dispersiones que se han de emplear como aglutinantes para la obtención de lacados acuosos por coahuración es, por ejemplo, ventajoso agregar la cantidad principal de los iniciadores conteniendo grupos OH de fórmula (I) hacia finales de la adición de los monómeros, para que al principio se formen fracciones de polímero de peso molecular alto, pobres en grupos hidroxilo, hacia el final de la polimerización, por el contrario, fracciones de polímero de bajo peso molecular que mejoren la fluidez y el brillo y que, debido a su mayor contenido de grupos hidroxilo en posición final reticulen bien con las resinas de formaldehído.

Sorprendentemente se ha demostrado que es muy buena la estabilidad de las dispersiones de polímeros preparadas con los iniciadores de la presente invención, también cuando se emplean emulsionantes aniónicos, a pesar de que por regla general en la incorporación de grupos catiónicos en un polímero en presencia de emulsionantes aniónicos se ha de contar con la formación de copos.

Por lo tanto, además de los iniciadores de la poli-
merización de la presente invención, se pueden utilizar los emulsio-
nantes usuales de la clase aniónica, de la clase no iónica ó de la
clase catiónica. Emulsionantes catiónicos, aniónicos ó no iónicos
5 usuales se describen, por ejemplo, en Methoden der Organischen Chemie,
Houben-Weyl, 4ª edición, (1961), tomo XIV/1, página 190 - 208, así
como en el mismo manual 4ª edición, (1959) tomo II/2, página 113 -
138, así como en A.M. Schwartz y J.W. Perry, Surface Active Agents,
Interscience Publ. Inc., New York, 1958, página 25 hasta 171. También
10 son posibles las combinaciones de emulsionantes aniónicos con no ionó-
genos en una proporción de 7 : 3 hasta 3 : 7 (proporción molar) ó
las correspondientes combinaciones de emulsionantes catiónicos con
no ionógenos.

La polimerización se puede realizar, sin embargo,
15 también sin la ayuda de los emulsionantes usuales, si se emplean com-
puestos que formen oligómeros que actúan en forma similar a los emul-
sionantes ó tienen una doble función como emulsionante y monómero.

Tales sustancias son, por ejemplo, las sales al-
calinas ó amónicas ó bien las sales amónicas del semiéster del ácido
20 maléico con un resto alcohol que posea más de 5 átomos de carbono, por
ejemplo, las sales del semiéster ciclohexílico del ácido maléico-semi-
éster dodecílico del ácido maléico. La polimerización se puede reali-
zar también bajo ausencia de emulsionantes con ayuda de coloides pro-
tectores, tales como, por ejemplo, alcohol polivinílico.

Como monómeros polimerizables entran en considera-
ción todos los monómeros insaturados que se puedan polimerizar en la
forma usual con azodiisobutironitrilo en solución no acuosa, por ejem-
plo, estireno, α -metilestireno, butadieno, éster de ácido acrílico
con 1 - 8 átomos de carbono en el componente alcohol, éster de ácido
30 metacrílico con 1 - 8 átomos de carbono en el componente alcohol, acrí-

lonitrilo, metacrilonitrilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, etileno, cloropreno, etc.

Además de los monómeros mencionados se pueden copolimerizar adicionalmente, en proporción mas reducida, compuestos hidrosolubles, tales como ácido metacrílico, ácido acrílico, semiéster de ácido maléico, ácido itacóico y semiéster de ácido itacóico, acrilamida, metacrilamida, etc. Además se pueden emplear simultaneamente grupos funcionales, por ejemplo, comonómeros conteniendo grupos OH ó grupos epoxi, tales como β -hidroxietil(met)acrilato, β -hidroxipropil(met)acrilato, glicidil(met)acrilato y N-metilol- ó bien N-metilolalquiléter de la amida de ácido (met)acrílico.

Las dispersiones de polímero se pueden emplear para una gran variedad de aplicaciones. Los ejemplos 7 - 19 sirven para ilustrar la forma de actuación de los nuevos iniciadores sin por ello limitar en forma alguna las posibilidades de aplicación.

Siempre que las dispersiones descritas sean formadoras de película son excelentemente adecuadas para recubrimientos, especialmente para aquellos de los que se exige un mayor efecto protector contra la corrosión, un ensayo para la pulverización de sal mejorada, una buena adhesión, una compatibilidad mejorada y reticulación con productos que lleven grupos metilol ó metiloléter, por ejemplo, con aminoplastos, tales como resinas de melamina, formaldehído ó resinas de úrea-formaldehído ó fenoplastos, tales como resoles.

La expresión polímeros comprende en ésta solicitud los homo- y copolímeros. Bajo copolímeros se entienden no solo los copolímeros con distribución estadística de los monómeros copolimerizados ó los copolímeros de bloque, sino también los copolímeros de injerto en los cuales en un homo- ó copolímero formado previamente se han injertado monómeros. De los copolímeros tienen preferencia los copolímeros estadísticos.

Además, las (N,N'-hidroxialquil)-amidinas de ácido azo-di-isobutírico de fórmula (I) son excelentemente adecuados para la polimerización en sí conocida en fase homogénea. Aquí se entiende preferentemente la polimerización en solución y sustancia. La polimerización puede comenzar sin embargo también meramente en fase homogénea y obtenerse el polímero en forma finamente particulada durante la polimerización (polimerización por precipitación).

Para la homo- y copolimerización en fase homogénea son practicamente adecuados todos los monómeros olefinicamente insaturados que entran en consideración para la polimerización con compuestos azóicos formadores de radicales. Como ejemplos sean mencionados:

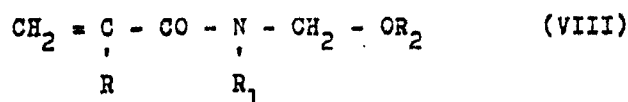
- a) Las , -monoolefinas con 2 - 8 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, buteno-1, isobutileno, diisobutileno;
- b) las diolefinas conjugadas con 4 - 6 átomos de carbono, tales como butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 2-clorobutadieno, preferentemente el butadieno;
- c) el ácido (met)acrílico, nitrilo de ácido (met)acrílico, amida de ácido (met)acrílico, (met)acrilato de alquilo con 1 - 18 átomos de carbono, preferentemente 1 - 8 átomos de carbono en el componente alcohol, tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc.-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de estearilo ó bién los correspondientes ésteres de alquilo del ácido metacrílico, preferentemente el ácido acrílico, acrilonitrilo, acrilamida, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de terc.-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo;
- d) los ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos orgánicos, donde el componente ácido contiene 1 - 18, preferentemente 2 - 4 átomos

tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo, tiene preferencia el acetato de vinilo;

- e) los hidrocarburos halogenados monoolefinicamente insaturados, tales como cloruro de vinilo ó cloruro de vinilideno, preferentemente cloruro de vinilo;
- f) los aromatos de vinilo, tales como estireno, o- ó p-metilestireno, α -metilestireno, α -metil-p-isopropilestireno, α -metil-m-isopropilestireno, p-cloroestireno, preferentemente estireno.

Aquí se emplean los monómeros menos propensos a la polimerización tales como α -metilestireno y m- ó bien p-isopropil- α -metilestireno, preferentemente siempre en mezcla con como mínimo otro de los monómeros copolimerizables indicados.

- g) Los monoésteres de los ácidos monocarboxílicos α, β -monoolefinicamente insaturados con 3 - 4 átomos de carbono, con alcoholes alifáticos saturados, divalentes, con 2 - 4 átomos de carbono, tales como metacrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 4-hidroxi-butilo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 4-hidroxi-butilo;
- h) Los N-metiloléteres de la amida del ácido acrílico y ácido metacrílico de fórmula general VIII



donde

R significa hidrógeno ó metilo,

R₁ significa hidrógeno, alquilo, aralquilo ó arilo,

R₂ significa alquilo ó cicloalquilo, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, ciclohexilo (véase la publicación alemana DE-AS 1 035 363).

Tiene preferencia el N-metilolmetiléter de la amida del ácido metacrílico. Los monómeros del grupo h) se emplean en cantidades de un 1 - 20 % en peso, referido al monómero total, y se incorporan en el copolímero;

- 5 i) los di- y monoésteres de los ácidos dicarboxílicos α, β -monocíclicamente insaturados, con 3 - 5 átomos de carbono, tales como ácido maléico, ácido fumárico y ácido itacóico, con 1 - 18 átomos de carbono en el componente alcohol, además, el anhídrido del ácido maléico, ácido maléico ó ácido fumárico, las amidas del ácido
- 10 maléico y ácido fumárico, las imidas de ácido maléico y los poliésteres insaturados capaces de copolimerización que como componentes copolimerizables contengan los restos del ácido maléico y/ó fumárico. Tiene preferencia el anhídrido del ácido maléico;
- 15 j) los vinilalquiléteres con 1 - 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, tal como vinilmetiléter, viniletiléter, vinilpropiléter, vinilbutiléter.
- k) Los monómeros de efecto reticulante con varios enlaces carbono-carbono no conjugados, olefínicamente insaturados, tales como divinilbenceno, ftalato de dialilo, adipato de divinilo, acrilato
- 20 y/ó metacrilato de alilo, metilénbisacrilamida, metilénbismetacrilamida, cianurato trialílico, isocianurato trialílico, triacriloilperhidro-S-triazina, bisacrilato ó bien bismetacrilato de glicoles ó bien poliglicoles con 2 - 20 átomos de carbono, tales como etilenglicoldi(met)-acrilato, propilenglicoldi(met)-acrilato,
- 25 butilenglicol-1,4-di(met)-acrilato, tetraetilenglicol-di(met)-acrilato, tris(met)acrilato del trimetilolpropano ó bien de la glicerina.

Los monómeros reticulantes del grupo k) se emplean para la copolimerización preferentemente en cantidades de un 0,1 -

30 12 % en peso, referido al monómero total. En iguales proporciones se

incorporan en el copolímero.

Además, se pueden emplear también como comonómeros los ésteres de aminoalquilo primarios, secundarios ó terciarios del ácido (met)acrílico, preferentemente con 2 - 4 átomos de carbono, en el grupo alquilo, así como el glicid(met)acrilato, y en caso dado, reticular a través del grupo amino ó bien epóxido durante ó después de la copolimerización.

Para la copolimerización se emplean preferentemente los monómeros de los grupos b), c), d), e), f) e i).

En la polimerización en solución se pueden emplear como disolventes el agua y los disolventes orgánicos, por ejemplo, dimetilformamida, terc.-butanol, clorobenceno, etc.

La polimerización se puede efectuar conforme a la característica de descomposición de los compuestos azóicos, según la presente invención entre 50°C y 90°C, preferentemente 55°C - 75°C. La cantidad del iniciador se puede adaptar al peso molecular deseado y encontrarse entre 0,05 hasta 10 y más % en peso de los monómeros empleados. Se puede naturalmente variar también estas indicaciones sobre la cantidad de iniciador y temperatura. La polimerización en fase homogénea se puede realizar sin presión ó bien a presiones hasta 1500 bar.

Los polímeros obtenidos contienen al principio y al final de cada cadena de polímero en todos los casos como mínimo dos grupos hidroxilo incorporados que provienen de los fragmentos del iniciador.

La introducción de grupos hidroxilo en el principio y en el final de las cadenas de polímero son de máxima importancia práctica para las distintas propiedades; por una parte se pueden hacer reaccionar debido a su capacidad de reacción con compuestos que generalmente reaccionan con grupos hidroxilo y forman redes de malla anchas.

Tales compuestos son, por ejemplo, poliisocianatos, poliepóxidos, anhídrido de ácido policarboxílico, compuestos conteniendo grupos metilol y/o metiloléter. Además, debido a los grupos hidroxilo, se mejora considerablemente la adhesión de las películas del polímero.

5 Los ejemplos 20 - 27 explican la polimerización en sustancia y solución empleando las (N,N'-hidroxialquil)-amidinas de ácido azo-di-isobutírico de fórmula (I).

Las partes y los porcentajes indicados en los ejemplos se refieren al peso siempre que no se indique otra cosa. El índice de viscosidad límite (viscosidad intrínseca) $[\eta]$, $[\frac{dl}{g}]$ se midió en los disolventes indicados a 25°C.

Obtención de las (N,N'-hidroxialquil)-amidinas de ácido azo-di-isobutírico

15

Ejemplo 1

(N,N'-bis-2-hidroxietyl)-amidina de ácido azo-di-isobutírico

20

114 g (0,5 moles) de iminometiléter de ácido azo-di-isobutírico, 300 cc de metanol y 122 g (2 moles) de etanolamina se agitan durante 8 horas a 50°C. La mezcla se destila para eliminar el metanol y el amoniaco (1 mol) en vacío a la trompa de agua (12 mbar) a temperaturas hasta un máximo de 50°C. Quedan 165 g = 88,2 % de la teoría de un aceite hidrosoluble, de color amarillo-naranja, $n_D^{20} = 1,4880$.

25

Análisis calculado para $C_{16}H_{34}N_6O_4$, peso molecular 374

Calculado C: 51,34 %; H: 9,09 %; N: 22,46 %; O: 17,11 %

Hallado C: 51,5 %; H: 9,3 %; N: 22,8 %; O: 17,4 %

Ejemplo 2

(N,N',N'-tris-2-hidroxietyl)-amidina de ácido azo-di-isobutírico (procedimiento de dos etapas)

5 En 37,4 g (0,1 mol) de la (N,N'-hidroxietyl)-amidina de ácido azo-di-isobutírico obtenido según el ejemplo 1 se introducen bajo enfriamiento con agua de hielo a 20 - 30°C 8,8 g (0,2 moles) de óxido etilénico. La mezcla se sigue agitando durante 5 horas a temperatura ambiente (unos 25°C). Se obtienen 46 g = 99 % de la

10 teoría de un aceite hidrosoluble, viscoso, amarillo, n_D^{20} 1,4910.

Análisis calculado para $C_{20}H_{42}N_6O_6$, peso molecular 462

Calculado	C: 51,95 %;	H: 9,09 %;	N: 18,18 %;	O: 20,78 %
Hallado	C: 52,2 %;	H: 9,2 %;	N: 18,5 %;	O: 20,4 %

15 La misma (N,N',N'-tris-2-hidroxietyl)-amidina de ácido azo-di-isobutírico se obtiene también según el siguiente procedimiento del ejemplo 3.

Ejemplo 3

20 (N,N',N'-tris-2-hidroxietyl)-amidina de ácido azo-di-isobutírico (procedimiento de una sola etapa)

45,6 g (0,2 moles) de iminoetiléter de ácido azo-di-isobutírico, 200 cc de metanol, 42 g (0,4 moles) de dietanolamina y 26 g (0,4 moles) de etanolamina se agitan durante 8 horas a 50°C. La

25 mezcla se destila para retirar el metanol y el amoníaco (0,4 moles) en vacío (12 mbar) a temperatura hasta un máximo de 50°C. Quedan 91 g = 98 % de la teoría de un aceite hidrosoluble, viscoso, amarillo, que presenta el mismo índice de refracción como el aceite del ejemplo anterior que es idéntico a éste.

Ejemplo 4

(N,N'-bis-2-hidroxipropil)-amidina de ácido azo-
di-isobutírico

5 57 g (0,25 moles) de iminometiléter de ácido azo-
di-isobutírico, 200 cc de metanol y 75 g (1 mol) de 1-amino-2-propanol
se calienta en un baño María durante 8 horas a 50°C, liberandose 0,5
moles de amoniaco. La mezcla se destila a 50°C primeramente a 12 mbar,
después a 0,1 mbar de los componentes volátiles. Como residuo quedan
10 93 g = 87 % de la teoría de un aceite hidrosoluble amarillento,
 n_D^{20} : 1,4691

Análisis calculado para $C_{20}H_{42}N_6O_4$, peso molecular 430

Calculado C: 55,81 %; H: 9,76 %; N: 19,53 %; O: 14,88 %

Hallado C: 56,1 %; H: 10,0 %; N: 19,7 %; O: 14,7 %

15 Empleado en lugar de 1-amino-2-propanol en el pre-
parado de arriba el 1-amino-3-propanol, se obtiene la (N,N'-bis-3-
hidroxipropil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico como aceite amari-
llo, que al reposar solidifica a una pasta amarillenta.

20 Ejemplo 5

(N,N'-bis-3-hidroxibutil)-amidina de ácido azo-
di-isobutírico

25 45,6 g (0,2 moles) de iminometiléter de ácido azo-
di-isobutírico, 200 cc de metanol y 73,2 g (0,8 moles) de 1-amino-3-
butanol se calientan durante 8 horas a 40°C liberandose 0,4 moles de
amoniaco. La mezcla se libera a 50°C primeramente a 12 mbar, después
a 0,1 mbar de los componentes volátiles. Como residuo quedan 91 g =
93 % de la teoría de aceite amarillo, n_D^{20} : 1,4801

30 Análisis calculado para $C_{24}H_{50}N_6O_4$, peso molecular 462

Calculado C: 59,26 %; H: 10,29 %; N: 17,28 %; O: 13,13 %
 Hallado C: 59,1 %; H: 10,5 %; N: 17,4 %; O: 13,6 %

Ejemplo 6

5 (N-2-hidroxiopropil-N',N'-bis-2-hidroxi-etil)-amidina
 de ácido azo-di-isobutírico

128 g (0,5 moles) de iminoetiléster de ácido azo-
 di-isobutírico, 400 cc de metanol, 75 g (1 mol) de 1-amino-2-propanol
 10 y 105 g (1 mol) de bis-(2-hidroxi-etil)-amina se calientan durante 8
 horas a 50° con lo que se libera 1 mol de amoníaco. La mezcla se libera
 a 50°C/12 mbar y después a 50°/0,1 mbar de los componentes volátiles.
 Como residuo quedan 224 g = 92 % de la teoría, de un aceite hidrosoluble
 amarillo n_D^{20} : 1,4780

15 Análisis calculado para $C_{22}H_{46}N_6O_6$, peso molecular 490

Calculado C: 53,88 %; H: 9,39 %; N: 17,14 %; O: 19,59 %

Hallado C: 53,6 %; H: 9,7 %; N: 17,0 %; O: 19,8 %

20 Ejemplos de aplicación 7 hasta 19 referentes a la obtención de dispersiones acuosas de polímero

Ejemplo 7

25 La polimerización en emulsión se realiza en un matraz de cristal de jena de cinco cuellos, de 4 litros de capacidad,
 con refrigerador de reflujo de Dimroth, contador de burbujas de gas
 superpuesto (con espita de tres direcciones conectada entre el refrigerador
 y el líquido de cierre) con una espita de alimentación de nitrógeno,
 agitador enfriado con agua (con motor de accionamiento y aletas
 30 agitadoras extensibles por la fuerza centrífuga, desplazadas en 90°

entre sí), un termómetro esmerilado introducido en el matraz ó bien un casquillo termopalpador.

5 Sobre los dos cuellos que quedan libres se colocan 2 cabezales de Anschütz, que poseen bien cuatro embudos goteadores con compensación de presión para la dosificación de las soluciones I hasta IV mencionadas más abajo, ó bien un embudo goteador para la solución I y tres tubuladuras de alimentación (compuestas de una caperuza con núcleo y un tubo de cristal goteador fundido centralmente, curvado hacia arriba y provisto de una espita). A éstas tubuladuras 10 de alimentación obturables se conectan entonces las mangas que conducen en caso dado a través de tres bombas de minidosificación a los recipientes de almacenamiento para las soluciones ó bien mezclas II, III y IV.

15 La solución de la mezcla de reacción inicial se introduce en éste matraz. Después de haber evacuado el recipiente a través de la espita de tres direcciones (estando cerradas las espitas para las tubuladuras de alimentación y la tubuladura de nitrógeno) se compensa con nitrógeno. A través de un tubo de T con válvula de retención que se sumerge en agua, conectado en la tubería de N_2 se evita una sobrepresión en el matraz de vidrio. 20

La evacuación y la ulterior gasificación con N_2 se efectúa tres veces. Se ha desplazado entonces todo el aire fuera del recinto de reacción. La mezcla de reacción inicial se calienta entonces bajo ligera sobrepresión de N_2 (2 burbujas/segundo) bajo 25 agitación (aproximadamente 250 - 300 rpm) a la temperatura de polimerización deseada, aquí $70^{\circ}C$.

30 Se sumerge el matraz en un baño María bien aislado con rebose que se calienta a través de un calentador por inmersión y que se puede enfriar a través de una válvula que deja entrar agua fría, correspondiéndose entre sí el tiempo máximo de calentamiento y el tiem-

po máximo de enfriamiento aproximadamente.

El calentador por inmersión y el refrigerador son magnitudes de graduación de un dispositivo de regulación cuya magnitud de regulación es la temperatura interior (es decir, la temperatura de la dispersión), su magnitud perturbadora en primer lugar la reacción exotérmica.

De ésta manera se puede ajustar muy exactamente la temperatura interior. La variación del valor nominal es inferior a 1 grado con reacción uniforme.

Cuando se ha alcanzado la temperatura de polimerización deseada, se agrega la solución I en una sola vez lo que por regla general se inicia inmediatamente la polimerización. Tan pronto como se haya formado un Latex germinal azulado y se reduzca el calor de polimerización se dosifican las soluciones II, III, IV en el transcurso de un periodo de dosificación determinado, aquí 6 horas, mediante goteo, ó se gotean a través de minidosificadores adecuados, lo que es más exacto.

Después de dosificarse todos los componentes se sigue polimerizando aún durante cierto tiempo (aquí 2 horas) a una temperatura determinada (aquí 85°C) para completar la transformación de los monómeros.

Mezcla de reacción inicial	g	Partes en peso referido al total de los componentes
Agua totalmente desalada ó destilada	930,0	33,646
Laurilsulfato sódico	6,0	0,217
Acrilato de n-butilo	64,2	2,323
Acrilonitrilo	17,05	0,617
Estireno	17,05	0,617
Metacrilamida	4,0	0,144

	Mezcla de reacción inicial	g	Partes en peso referi- do al total de los componentes
	Solución I		
5	Agua destilada (ó bien H ₂ O totalmente desalada)	81,0	2,930
10	(N,N'-bis-2-hidroxietyl)- amidina de ácido azo-di- isobutírico	2,5	0,090
	Acido metacrílico al 50 % en agua	2,2	0,077
	Solución II		
15	Acrilato de n-butilo	715,2	25,875
	Acrilonitrilo	189,9	6,87
	Estireno	189,9	6,87
	Metacrilamida	45,7	1,6533
	Solución III		
20	Agua (véase arriba)	270,0	9,768
	(N,N'-bis-2-hidroxietyl)- amidina de ácido azo-di- isobutírico	7,0	0,253
25	Acido metacrílico al 50 % en agua	6,2	0,224
	Solución IV		
	Agua (véase arriba)	196,0	7,091
30	Laurilsulfato sódico	20,2	0,731
	Suma total	2.764,1	~ 100

Temperatura de polimerización: 70°C

Tiempo de alimentación de II, III, IV 6 horas

Tiempo de polimerización ulterior: 2 horas a 85°C.

5 El Latex líquido obtenido de ésta manera tiene un contenido en sólidos de un 45 - 46 % y pasa fácilmente a través de una tela de 30 μ de tejido de perlón con mallas rectangulares, quedando solo poco coagulado de partícula basta (aproximadamente 0,5 - 5 g).

10 El Latex tiene partículas unitarias de aproximadamente 130 nm de diámetro. Este seca a 25°C a películas claras, libres de pegajosidad con buena resistencia al agua.

15 Una gota de agua colocada sobre la superficie de la película no conduce después de 30 minutos a ningún enturbiamiento ó disolución de la película. Para mejorar la estabilidad a los iones se puede tratar ulteriormente el Latex además con emulsionantes no iónicos. Esto, sin embargo, solo es necesario en casos de aplicación especial.

20 El Latex se puede mezclar con resinas de melamina-formaldehído ó resinas de úrea-formaldehído comerciales, hidrosolubles, empleadas para las lacas de cochuración. A éstas mezclas se les pueden agregar pigmentos y materiales de carga. Debido a la ausencia de las sales inorgánicas usuales muestran éstos sistemas de cochuración acuosos una mejor resistencia al agua y adhesión sobre los distintos sustratos, especialmente sobre metales.

25 El polímero en que se basa el Latex está libre de gelificación, es soluble en tetrahidrofurano ó dimetilformamida y tiene un índice de viscosidad límite de $[\eta] = 3,0$ dl/g a 25°C en tetrahidrofurano.

30 Este se compone de:

62,7 % de unidades de acrilato de butilo polimerizado

16,65 % de unidades de acrilonitrilo

16,65 % de unidades de estireno

4,0 % de unidades de metacrilamida

5

Ejemplo 8 (comparativo)

A) Se trabaja como en el ejemplo 7 pero el iniciador se sustituye por la misma cantidad de peróxido-sulfato-amónico. El Latex libre de coagulos que se forma está teñido de color amarillo. Películas claras de éste Latex muestran una mala adhesión sobre vidrio y una mayor sensibilidad al agua. Las mezclas de resina de melamina-formaldehido preparadas con éste Latex, dán en combinación análoga con pigmentos unos resultados claramente peores al almacenar en agua. Las capas aplicadas sobre metal se sueltan del sustrato.

15

B) Se repite el ejemplo 7 con la modificación de que el iniciador se sustituye por la misma cantidad de ácido γ, γ' -azociano-valeriánico (fórmula VI) disuelto en la cantidad equivalente de solución acuosa diluida, al 10 % de amoníaco. El Latex tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 150 nm, está fuertemente teñido de amarillo y contiene aproximadamente 15 g de coagulado. La película clara secada a 25°C y sobre cuya superficie se aplicó una gota de agua con una pipeta, se enturbia y conduce después de unos 30 minutos a una disolución de la película.

25

Ejemplo 9

Se trabaja como en el ejemplo 7 pero el iniciador se sustituye por (N,N',N'-tris-2-hidroxietil)-amidina de ácido azo-di-

30

isobutírico. Se obtiene un Latex casi monodisperso con propiedades similares como las del tipo descrito en el ejemplo 7.

Ejemplo 10

5

10

En el aparato descrito en el ejemplo 7 se llena la solución denominada como mezcla de reacción inicial y bajo nitrógeno se calienta a 75°C. Después de la inyección de I se efectúa la dosificación de II, III y IV, en el transcurso de 5 horas, después de lo cual se eleva la temperatura a 80°C y se sigue agitando durante 2 horas.

15

Se obtiene un Latex líquido, libre de coágulos, con un contenido en sólidos de un 46,5 %. Después de retirar los monómeros residuales se puede mezclar el Latex con resinas de úrea-formaldehído ó resinas de melamina-formaldehído hidrosolubles, comerciales, y con pigmentos y emplear como laca de cochuración acuosa.

20

25

30

	g	Partes en peso referido al total de los componentes
Mezcla de reacción inicial		
Agua destilada	919,0	31,8971
Laurilsulfato sódico	6,0	0,208
Acrilato de n-butilo	60,0	2,082
Acrilonitrilo	15,0	0,5205
Estireno	15,0	0,5205
Metacrilato de 2-hidroxipropilo	10,0	0,347
Metacrilamida	2,0	0,0694
Acido metacrílico	2,0	0,0694

	g	Partes en peso referido al total de los compo- nentes	
Solución I			
5			
	Agua destilada	100,0	3,471
	(N,N'-bis-2-hidroxi- etil)- amidina de ácido azo-di- isobutírico	3,0	0,104
10	Acido metacrílico al 50 % en H ₂ O	2,64	0,0916
Solución II			
	Acrilato de n-butilo	700,0	24,296
15	Acrilonitrilo	175,0	6,074
	Estireno	175,0	6,074
	Metacrilato de 2-hidro- xipropilo	116,7	4,050
	Metacrilamida	23,3	0,809
20	Acido metacrílico	23,3	0,809
Solución III			
	Agua destilada	300,0	10,412
25	(N,N'-bis-2-hidroxi- etil)- amidina de ácido azo-di- isobutírico	7,0	0,243
	Acido metacrílico al 50 % en agua	6,2	0,215
Solución IV			
30	Agua destilada	200,0	6,941
	Laurilsulfato sódico	20,0	0,694
	Suma total	2.881,14	100

Temperatura de polimerización: 75°C
 Tiempo de alimentación de II, III, IV: 5 horas
 Polimerización ulterior: 2 horas a 80°C

5 Como la copolimerización de los monómeros se efectuó al igual que en los ejemplos siguientes, casi cuantitativamente, corresponde la composición integral del polímero a la composición de la mezcla de monómeros:

	57,7	% en peso de unidades de acrilato de butilo
10	14,45	% en peso de unidades de acrilonitrilo
	14,45	% en peso de unidades de estireno
	9,6	% en peso de unidades de metacrilato de 2-hidroxipropilo
	1,9	% en peso de unidades de ácido metacrílico
	1,9	% en peso de unidades de metacrilamida
15	<hr/>	
	100	% en peso

Ejemplo 11

20 En un matraz de 3 cuellos se introducen 400 partes en peso de agua destilada, 1 parte en peso de un monosulfonato alquílico con 12 hasta 14 átomos de carbono, 0,25 partes en peso de (N,N'-bis-2-hidroxietil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico y se calienta a 80°C. Después se agregan 50 partes en peso de una mezcla de 200 partes en peso de estireno, 275 partes en peso de acrilato de n-butilo

25 y 25 partes en peso de ácido metacrílico. Después de haber agitado durante 30 minutos a 80°C se gotean en el transcurso de 3 horas igualmente el resto de la mezcla de monómeros y una solución de 350 partes en peso de agua destilada, 10 partes en peso de un alquilmonosulfonato con 12 hasta 14 átomos de carbono y 5 partes en peso de

30 (N,N'-bis-hidroxietil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico a 80°C.

5 Se sigue agitando durante 2 horas a 80°C. Después de desgasificar se obtienen 1230 partes en peso de una dispersión libre de coagulos con un contenido en sólidos de un 39 % y un tamaño de partícula medio de 145 nm. El tiempo de salida en la copa DIN (tobera 2 mm) asciende a 69 segundos.

Ejemplo 12

10 Según el ejemplo 11 se emplea en lugar de la mezcla de monómeros allí indicada una mezcla de 190 partes en peso de estireno, 260 partes en peso de acrilato de n-butilo, 25 partes en peso de ácido metacrílico y 25 partes en peso de 2-hidroxipropil-metacrilato. Todas las demás condiciones se mantienen invariables. Después de desgasificar se obtienen 1.150 partes en peso de una dispersión libre de coagulos con una proporción en sólidos de un 39,5 % y un tamaño de partícula medio de 138 nm.

15 El tiempo de salida en la copa DIN (tobera 2 mm) asciende a 78 segundos. La dispersión así obtenida seca a 25°C a películas claras, resistentes al agua. Se puede mezclar con resinas de melamina-formaldehído ó bien resinas de úrea-formaldehído y pigmentos. Estas mezclas se pueden cocchar sobre metales obteniéndose unos revestimientos resistentes al agua y a los disolventes de buena adhesión.

25 Ejemplo 13

30 Según el ejemplo 12 se emplea como iniciador una cantidad equivalente de (N,N'-bis-2-hidroxipropil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico. Después de desgasificar se obtienen 1190 partes en peso de una dispersión libre de coagulos con un contenido en sólidos

de un 37,5 % y un tamaño de partícula medio de 132 nm. El tiempo de salida en la copa DIN (tobera 2 mm) asciende a 75 segundos.

Ejemplo 14

5

Latex de cloruro de polivinilo

En un autoclave de acero inoxidable provisto de agitador de ancla se introducen 3000 partes en peso de agua destilada, 7,5 partes en peso de un alquilmonosulfonato con 12 hasta 14 átomos de carbono, 6 partes en peso de (N,N',N'-tris-2-hidroxiethyl)-amidina de ácido azo-di-isobutírico y 10 partes en peso de ácido acético. El autoclave se evacua, se enjuaga dos veces con 3 bar de nitrógeno y se vuelve a evacuar. En el autoclave se bombean entonces 1500 partes en peso de cloruro de vinilo y la temperatura interior se lleva a 65°C. Esta temperatura se mantiene durante 12 horas. La presión inicial ascendió a 13 bar y la presión al final de la polimerización a 4 bar.

15

20

Después de desgasificar se obtienen 4175 partes en peso de Latex libre de coagulos con un tamaño de partículas de 180 nm. El polímero tiene un índice de viscosidad límite de 0,77 (medido en tetrahidrofurano). La proporción en sólidos asciende a un 29 % y el tiempo de salida en la copa DIN (tobera 2 mm) a 75 segundos.

Ejemplo 15

25

Latex de acetato de polivinilo

30

En un matraz de tres cuellos se prepara una solución de 12,8 partes en peso de alcohol polivinílico (acetato de polivinilo parcialmente saponificado con un grado de hidrólisis de 88 %)

en 125 partes en peso de agua destilada. En la solución calentada a 68°C se gotean en el transcurso de 3 $\frac{1}{2}$ horas simultaneamente

- 1) Una solución de 0,35 partes en peso de (N,N'-bis-2-hidroxietyl)-amidina de ácido azo-di-isobutírico en 40 partes en peso de agua destilada y 0,8 partes en peso de ácido acético
- 2) 191 partes en peso de acetato de vinilo.

Durante el goteado se mantiene la temperatura constante en 68°C. A continuación se agita durante otras 3 $\frac{1}{2}$ horas a 68°C y entonces se gotea en el transcurso de 15 minutos una solución de 0,05 partes en peso de (N,N'-bis-2-hidroxietyl)-amidina de ácido azo-di-isobutírico en 10 partes en peso de agua destilada. Se agita durante 45 minutos a 90°C.

Después de desgasificar se obtienen 350 partes en peso de una dispersión altamente viscosa con una proporción en sólidos de un 51 %. El tamaño de partícula medio asciende a 260 nm.

Ejemplo 16

Según el ejemplo 15 se emplea como iniciador una cantidad equivalente de (N,N',N'-tris-2-hidroxietyl)-amidina de ácido azo-di-isobutírico. Se obtienen 342 partes en peso de una dispersión altamente viscosa con una proporción en sólidos de un 48 % y un tamaño de partícula de 245 nm.

Ejemplo 17

Latex de policloropreno

En un matraz de tres cuellos se introducen 120 partes en peso de agua destilada, 5 partes en peso de sal sódica de un

ácido abietínico desproporcionado y 0,6 partes en peso de hidróxido
sódico. Después de enjuagar durante 30 minutos con nitrógeno a tem-
peratura ambiente se introducen bajo agitación 100 partes en peso
de un cloropreno estabilizado con 180 ppm de fenotiazina. Continuando
5 el enjuague con nitrógeno se calienta el contenido del matraz a 64°C
y después se gotea en el transcurso de 2 horas una solución de 2,5
partes en peso de (N,N'-bis-2-hidroxietil)-amidina de ácido azo-di-
isobutírico en 100 partes en peso de agua destilada. Se sigue agitan-
do durante 3 horas a 64°C. El cloropreno sin reaccionar se retira por
10 destilación de vapor de agua.

Se obtienen 310 partes en peso de una dispersión
estable con un contenido en sólidos de un 25,5 % y un tamaño de par-
tícula medio de 185 nm.

15 Ejemplo 18

Según el ejemplo 17 se emplea como iniciador una
cantidad equivalente de (N,N',N'-tris-2-hidroxietil)-amidina de ácido
azo-di-isobutírico.

20 Después de retirar el cloropreno sin reaccionar
mediante destilación de vapor de agua se obtienen 290 partes en peso
de una dispersión libre de coagulos con un contenido en sólidos de
un 27 % y un tamaño de partícula medio de 170 nm.

25 Ejemplo 19

Latex de estireno-butadieno

30 En un autoclave de acero inoxidable dotado de agi-
tador de ancla se introducen 2700 partes en peso de agua destilada,

70 partes en peso de sal sódica de un ácido abietínico desproporcio-
nado, 7,5 partes en peso de n-dodecilmercaptano, 6 partes en peso de
(N,N'-bis-2-hidroxietil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico. El
autoclave se evacua, se enjuaga dos veces con 3 bar de nitrógeno, se
5 vuelve a evacuar y después se bombean consecutivamente 435 partes en
peso de estireno y 1065 partes en peso de butadieno. Con una veloci-
dad del agitador de 150 rpm se calienta el contenido a 65°C, ascen-
diendo la presión a 10,5 bar y ésta temperatura se mantiene durante
10 horas. La presión asciende entonces a 8,0 bar. Terminada la reac-
10 ción se impulsan para la estabilización una solución de 1 parte en
peso de hidroquinona en 50 partes en peso de agua destilada.

Después de desgasificar se obtienen 3450 partes
en peso de un Latex libre de coagulos con una proporción en sólidos
de un 33 % y un tamaño de partículas medio de 190 nm. El tiempo de
15 salida en la copa DIN (tobera 2 mm) asciende a 130 segundos.

Polimerización en sustancia y en solución (Ejemplos 20 - 26)

Ejemplo 20

20 En un tubo de bomba de vidrio se gasifica una so-
lución de 0,6 partes en peso de (N,N',N'-tris-2-hidroxietil)-amidina
de ácido azo-di-isobutírico en 30 partes en peso de estireno para re-
tirar el oxígeno del aire durante 3 minutos con nitrógeno. Después
25 de sellar por fusión el tubo de bombas se calienta durante 8 horas
a 75°C.

El contenido polimerizado se disuelve en 300 partes
en peso de tetrahidrofurano y a continuación se precipita con 10 ve-
ces su cantidad en peso de metanol. Después de secar en vacío a 50°C
30 se obtienen 17 partes en peso de polímero purificado.

Indice de visocidad límite (medido en tetrahidrofurano): 0,49

A través de los grupos hidroxilo en posición final incorporados se pueden reticular los polímeros con di- y poliisocianatos.

5 2 partes en peso del poliestireno con grupos hidroxilo en posición final, obtenido según el ejemplo 20, se disuelven en 18 partes en peso de clorobenceno anhidro. La solución se reticula en presencia de 0,05 partes en peso de octoato de estaño-II con 0,2 partes en peso de hexametildisocianato.

10 Después de reposar durante 24 horas a temperatura ambiente se ha formado un gel reticulado. Una película colada directamente después de la mezcla sobre vidrio ha reticulado asimismo después de secar durante 24 horas.

15 Ejemplo 21

Trabajando en igual forma como en el ejemplo 20 se polimeriza una solución de 0,6 partes en peso de (N,N',N'-tris-2-hidroxietyl)-amidina de ácido azo-di-isobutírico en 30 partes en peso de metacrilato de metilo. Después de disolver y precipitar se obtienen 19 g de polímero con un índice de viscosidad límite en tetrahidrofurano de 0,45.

20

Ejemplo 22

25 En un matraz de tres cuellos dotado de termómetro, refrigerador de reflujo y gasificador de nitrógeno se agita una solución de 30 partes en peso de acrilonitrilo, 70 partes en peso de dimetilformamida y 0,3 partes en peso de (N,N'-bis-2-hidroxietyl)-amidina de ácido azo-di-isobutírico durante 6 horas a 80°C. La solución

30

altamente viscosa formada se precipita en 1000 partes en peso de agua y se seca a 50°C en vacío.

Se obtienen 15 partes en peso de polímero con un índice de viscosidad límite (medido en dimetilformamida) de 0,58.

5

Ejemplo 23

Según el ejemplo 22 se agita una solución de 30 partes en peso de acetato de vinilo, 70 partes en peso de terc.-butanol, 0,3 partes en peso de (N,N'-bis-2-hidroxietil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico y 2 partes en peso de ácido acético durante 6 horas a 80°C. Después de precipitar la solución altamente viscosa en 1000 partes en peso de agua se obtienen, después de secar 13 partes en peso de polímero con un índice de viscosidad límite (medido en dimetilformamida) de 0,35.

15

Ejemplo 24

En un matraz de tres cuellos se introducen 500 partes en peso de agua destilada. Enjuagando continuamente con nitrógeno se calienta a una temperatura interior de 70°C y después se dosifican en forma igualada en el transcurso de 2 horas:

20

- a) 100 partes en peso de acrilonitrilo
 - b) una solución de 0,5 partes en peso de (N,N'-bis-2-hidroxietil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico
- en 50 partes en peso de agua destilada.

25

Terminado el goteo se sigue agitando aún durante 2 horas a 70°C. El poliacrilonitrilo precipitado se separa por succión, se lava bien con agua y se seca a 50°C.

30

Se obtienen 75 partes en peso de polímero.

Ejemplo 25

Bajo las mismas condiciones de ensayo como en el ejemplo 24 se emplean como iniciador 0,6 partes en peso de (N,N'-bis-2-hidroxi-
5 propil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico.

Se obtienen 62 partes en peso de polímero.

Ejemplo 26

10 Como en el ejemplo 20 se polimeriza una mezcla de 22,5 partes de estireno y 7,5 partes de acrilonitrilo en presencia de 0,15 partes de (N,N'-bis-2-hidroxi-
15 etil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico. En lugar de tetrahidrofurano se emplea dimetilformamida como disolvente para el copolímero. Después de secar en vacío se obtienen 19 partes de copolímero purificado de un 72 % de unidades de estireno y 28 % de unidades de acrilonitrilo que, medido en dimetilformamida, tiene un índice de viscosidad límite de 0,86.

Ejemplo 27

20 Una mezcla de 45 partes de estireno y 55 partes de acrilato de n-butilo, 400 partes de clorobenceno y 2 partes de (N,N'-bis-3-hidroxi-
25 butil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico se polimerizan como en el ejemplo 22, pero sin embargo durante 6 horas a 75°C. El copolímero formado se precipita de su solución clorobencénica con 1500 partes de metanol y se seca en vacío a 50°C. Se obtienen 65 partes de copolímero de un 49 % de unidades de estireno y 51 % de unidades de acrilato de n-butilo con un índice de viscosidad límite (medido en dimetilformamida) de 0,72.

Reticulación del copolímero a través de los grupos OH incorporados

5 2 partes del copolímero, disueltos en 8 partes de clorobenceno anhidro, se mezclan con 0,05 partes de octoato de estaño-II y 0,2 partes de isoforondiisocianato y de ésta solución se estiran películas sobre vidrio. Después de 24 horas a temperatura ambiente han reticulado las películas y ya no se pueden disolver con clorobenceno.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar, que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

do azo-di-isobutírico (1 mol) con una monoalcanolamina (4 moles) a la (N,N'-bis-hidroxiálquil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico esta última se hace reaccionar con 2 moles de un óxido alquilénico con 2 - 4 átomos de carbono a una (N,N',N'-tris-hidroxiálquil)-amidina de ácido azo-di-isobutírico.

5

4. Procedimiento para la obtención de (N,N'-hidroxiálquil)-amidinas de ácido azo-di-isobutírico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 42 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 NOV 1970

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ABEJO Y PUMBO
D. P. Firmado J. Suarez

