



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 662**

51 Int. Cl.:
C08F 30/02 (2006.01)
C09D 143/02 (2006.01)
C09J 143/02 (2006.01)
C07F 9/38 (2006.01)
C07F 9/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06763916 .1**
96 Fecha de presentación : **28.06.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1902078**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2008**

54 Título: **Composición de monómeros de (met)acrilamida que contienen fósforo.**

30 Prioridad: **08.07.2005 US 697790 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.11.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Craciun, Liliana;**
Polishchuk, Orest;
Schrivver, George William;
Baisch, Gabriele y
Öhrlein, Reinhold

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 367 662 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de monómeros de (met)acrilamida que contienen fósforo

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional Estadounidense Serie No. 60/697,790, presentada en Julio 8, 2005.

5 La presente invención se relaciona con monómeros que contienen acrilamida de fósforo N sustituidos polimerizables y polímeros orgánicos formados a partir de los mismos. La incorporación de dichos monómeros dentro de los adhesivos, dispersantes de pigmento, recubrimientos o películas para superficies polares o partículas polares da propiedades de adhesivo, anti - corrosivas, y retardantes de fuego adecuadas.

10 Es bien conocido el uso de materiales que contienen fósforo como retardantes de fuego, inhibidores de corrosión, promotores de adhesión, e inhibidores de incrustaciones. Los aditivos que contienen fósforo convencionales no son polimerizables y sufren de varios inconvenientes tal como migración y lixiviado, que conduce a la modificación de las propiedades de adhesivo, recubrimiento o película durante el tiempo. Los monómeros que contienen fósforo comercialmente disponibles, tal como ácido vinilfosfónico y monoviniléster de ácido etilfosfónico exhiben una tendencia reducida a la polimerización y produce polímeros con bajo peso molecular.

15 Los alquifosfatos disponibles comercialmente que contienen funcionalidad (met)acrílica muestran estabilidad hidrolítica reducida, cuando el fosfato o el enlace éster metacrilato se puede dividir en la presencia de agua. Esto reduce su estabilidad de almacenamiento y limita sus aplicaciones.

20 Se sabe que los ácidos fosfónicos (met)acrílicos y ésteres son más hidrolíticamente estables que los ácidos y ésteres de fosfato análogos. Estos monómeros también se conocen por su actividad retardante de flama, actividad que inhibe las incrustaciones e imparte las propiedades adhesivas en los recubrimientos.

Por ejemplo, la Patente Estadounidense Nos. 3,030,347 y 2,934,555 enseña los copolímeros dialquifosfonoalquil acrilato y metacrilato y métodos para la preparación. Los compuestos se utilizan en acabados textiles o de cueros para impartir retardo de fuego.

25 La Patente Estadounidense No. 3,884,628 enseña N - fosfometilacrilamida como retardantes de fuego para los textiles.

La Patente Estadounidense No. 3,989,772 describe N,N-bis - (fosfometil) - acrilamidas. Los compuestos están destinados a ser adecuados como agentes a prueba de fuego.

La Patente Estadounidense No. 4,526,728 discute los monómeros fosfonato para auxiliares de tinte e inhibidores de incrustaciones.

30 La Patente Estadounidense No. 3,351,617 describe un producto de condensación de metilolacrilamida y β - (dimetilfosfono) - propionamida y el uso del monómero formado como un retardante de flama en el tratamiento de telas.

La Patente Estadounidense No. 4,650,591 describe el ácido acrilamido - 2 - metilpropanofosfónico como un inhibidor de corrosión y su uso como un inhibidor de incrustaciones.

35 La solicitud PCT no. WO03/03501 describe composiciones adhesivas dentales de autoimprimación que contienen grupos funcionales de ácido fosfónico. La invención está destinada a la adhesión al esmalte y/o dentina con una resistencia de enlace de por lo menos 8 Mpa.

40 Se sabe que la aplicación de ácidos y ésteres fosfónicos (met)acrílicos directamente a una superficie tal como un metal promueve la adhesión. En algunos casos los ácidos y ésteres fosfónicos (met)acrílicos se polimerizan directamente en una superficie por medio de curado por radiación en la presencia de otros monómeros.

Por ejemplo, la Patente Estadounidense No. 4,029,679 describe monómeros fosfonato como un imprimador de metal.

La Patente Estadounidense No. 6,740,173 describe el uso de oligómeros fosfonato y monómeros fosfonato (metacrilatos fosfonatados) en una composición para evitar la corrosión del metal con el ligador y los aditivos reactivos de metal.

5 Bressy - Brondino, C. et al, Journal of Applied Polymer Science 2002, 83(11), 2277 - 2287, describe las mezclas de poli(vinilideno fluoruro) y copolímeros de metil metacrilato y dimetil 2 - metilacrililoiloxietilfosfonato como un recubrimiento sobre el acero.

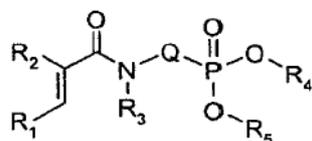
La Patente Estadounidense No. 6,436,475 describe un proceso para tratar el zinc, magnesio o aluminio en donde se aplica un compuesto orgánico con por lo menos un grupo de ácido fosfórico o fosfónico sobre la superficie metálica.

10 La Patente Estadounidense Nos. 4,738,870 y 4,658,003 describe hidroxifosfinilalquil (met)acrilato como monómeros que promueven la adhesión.

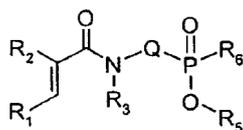
15 Subsiste aún una necesidad de monómeros que contengan fósforo hidrolíticamente estables, que se puedan incorporar dentro del adhesivo, recubrimiento o composición de película mediante polimerización en el componente polimérico de la composición o como un aditivo polimerizable per se. Los monómeros incorporados de la invención permanecen de forma sorprendente hidrolíticamente estables en formulaciones de origen acuoso tal como látex mientras aún se retienen sus propiedades adhesivas.

Esta invención hace disponibles los monómeros (met)acrilamida que contienen fósforo estables en hidrólisis. Estos monómeros se pueden polimerizar utilizando iniciadores de radical convencional, fotoiniciadores y/o iniciadores térmicos para dar polímeros con propiedades de adhesivo, retardantes de fuego, de inhibición de incrustaciones, dispersantes y/o anti - corrosivas mejoradas para el uso en los adhesivos, pinturas y recubrimientos, o plásticos.

20 La invención abarca un adhesivo, recubrimiento o composición de película aplicada a una superficie que comprende un polímero formado a partir de por lo menos un monómero acrilamida N sustituido, cuyo monómero comprende por lo menos un ácido fosfínico o fosfónico o grupo funcional éster, en donde el monómero acrilamida N sustituido se representa mediante por lo menos una de las Fórmulas (I), (II), (III) o (IV)



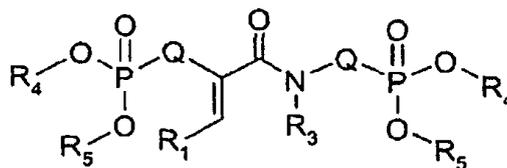
(I)



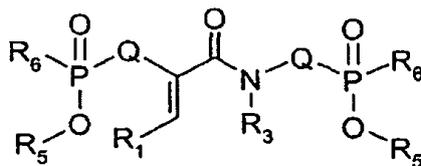
(II)

(II)

25



(III)



(IV)

en donde

5 Q es por lo menos un radical de enlace divalente seleccionado del grupo que consiste de uno o más de alquileo C₁ - C₁₈, arileno C₆ - C₁₂, y aralquileo;

en donde el grupo de enlace se sustituye o no se sustituye por uno o más alquilo C₁ - C₄, haloalquilo C₁ - C₄, halógeno, - P(O)(OR₄)(OR₅), - Q' - P(O)(OR₄)(OR₅), - P(O)(OR₄)(R₆), - Q'' - P(O)(OR₄)(R₆), hidroxilo o alcoxi C₁ - C₄;

o

10 Q es un alquileo C₂ - C₁₂ interrumpido por uno o más - O -, - S -, - NR₄ -, - O(CO) -, - S(CO) -, - OC(O)O -, - NR₄ - C(O) - O -, - C(O) - o - NR₄(CO) - ;

R₁ y R₂ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

R₃ es hidrógeno o alquilo C₁ - C₄, - Q' - P(O)(OR₄)(OR₅) o - Q'' - P(O)(OR₄)(R₆);

15 Q' y Q'' son iguales o diferentes y son por lo menos un radical divalente seleccionado del grupo que consiste de uno o más de un alquileo C₁ - C₁₈, arileno C₆ - C₁₂, y aralquileo; en donde el grupo de enlace se sustituye o no se sustituye por uno o más alquilo C₁ - C₄, haloalquilo C₁ - C₄, halógeno, - P(O)(OR₄)(OR₅), - P(O)(OR₄)(R₆), hidroxilo o alcoxi C₁ - C₄; o

Q' y Q'' son un alquileo C₂ - C₁₂ interrumpido por uno o más - O -, - S -, - NR₄ -, - O(CO) -, - S(CO) -, - OC(O)O -, - NR₄ - C(O) - O -, - C(O) - o - NR₄(CO) - ;

20 R₄ y R₅ son independientemente H, alquilo C₁ - C₄ en donde el alquilo C₁ - C₄ es ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido por alquilo C₁ - C₄, arilo C₆ - C₁₂ o halógeno; y

R₆ es ramificado o no ramificado alquilo C₁ - C₈, arilo, aralquilo, en donde el alquilo C₁ - C₈, arilo, aralquilo se sustituye o no se sustituye por uno o más alquilo C₁ - C₄, haloalquilo C₁ - C₄ o halógeno, en donde por lo menos uno de R₄ o R₅ de las Fórmulas (I) o (III) es hidrógeno,

25 y en donde la superficie es polar y se selecciona del grupo que consiste de partículas de pigmento metálico, metal, vidrio, fibras cerámicas y láminas de metal.

El monómero acrilamida N sustituido se puede polimerizar, opcionalmente con otros monómeros polimerizables, e incorporados dentro del recubrimiento, película o adhesivo antes de ser aplicados a una superficie. Esto también se puede polimerizar en una superficie directamente mediante tales medios como radiación o curado térmico.

Alquileno C₁ - C₁₈ es lineal o ramificado y es, por ejemplo, alquileno C₁ - C₈, C₁ - C₆ o alquilo C₁ - C₄. Ejemplos son metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno y dodecileno. Se prefiere alquileno C₁ - C₈, especialmente alquileno C₁ - C₆, preferiblemente alquileno C₁ - C₄, tal como metileno o butileno.

- 5 Arileno C₆ - C₁₂ es, por ejemplo, o - , m - o p - fenileno, 1, 4 - naftileno o 4,4' - difenileno. Otros ejemplos de arileno son feniteno, naftileno, bifenileno, bifenileno éter y antracencileno.

Alcoxi C₁ - C₄ es, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi y butoxi, es posible para los radicales alquilo en los grupos alcoxi tener más de dos enlaces de carbono que también son ramificados.

- 10 El término "grupo aralquileno " es por ejemplo bencileno en el que el grupo de hidrocarburo alifático y el grupo de hidrocarburo aromático se puede sustituir o no sustituir. El aralquileno se puede sustituir o no sustituir por alquilo C₁ - C₄ o alcoxi C₁ - C₄, o polioxialquileno que tiene 2 a 12 unidades oxialquileno y 2 a 6 átomos C en el alquileno.

- 15 El alquileno C₂ - C₁₂ interrumpido por uno o más grupos - O - , - S - , - NR₄ - , - O(CO) - , - S(CO) - , - OC(O)O - , - NR₄ - - C(O) - O - , - C(O) - o - NR₄(CO) por ejemplo se puede interrumpir una vez o varias veces mediante - O - . Por ejemplo, este se puede interrumpir de una a cinco veces, por ejemplo de una a tres veces o una vez o dos veces, mediante - O - no sucesivo. De acuerdo con lo anterior, las unidades estructurales resultantes son por ejemplo: - CH₂ - O(CH₂)₂O - CH₂ - , - CH₂ - O - CH₂ - , y - CH₂CH₂ - O - CH₂CH₂ - .

- 20 Como el monómero es un éster o ácido fosfónico o fosfinico, Q por lo menos puede contener un átomo de carbono unido directamente al fósforo en las fórmulas (I - IV). Tampoco el heteroátomo se conecta directamente a la amida de la porción de ácido (met)acrílico de las Fórmulas (I - IV). Heteroátomo significa átomos de no hidrógeno diferentes a carbono. Por ejemplo, el oxígeno, azufre y nitrógeno son heteroátomos.

El término "halógeno" significa flúor, cloro, bromo y yodo.

Alquilo C₁ - C₄ es típicamente lineal o ramificado. Por ejemplo, alquilo C₁ - C₄ puede ser metilo, etilo, n - propilo, isopropilo, n - butilo, sec - butilo, isobutilo o terc - butilo.

- 25 Haloalquilo C₁ - C₄ son alquilo C₁ - C₄ mono - o polisustituido por halógeno, por ejemplo, de uno a tres o uno o dos halógeno sustituyentes en el radical alquilo. Ejemplos son clorometilo, triclorometilo, difluorometilo, trifluorometilo o 2 - bromopropilo.

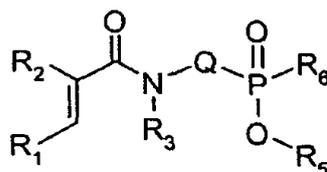
Los términos "haloalquilo (o halogen - alquilo sustituido)" significa los grupos dados al sustituir parcialmente o completamente el grupo alquilo mencionado anteriormente con halógeno, tal como trifluorometilo etc.

- 30 Alquilo C₁ - C₈ son radicales ramificados o no ramificados, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n - butilo, sec - butilo, isobutilo, terc - butilo, 2 - etilbutilo, n - pentilo, isopentilo, 1 - metilpentilo, 1,3 - dimetilbutilo, n - hexilo, 1 - metilhexilo, n - heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3 - tetrametilbutilo, 1 - metilheptilo, 3 - metilheptilo, o n - octilo.

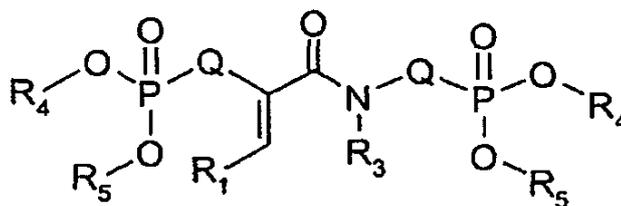
Ejemplos de alcoxi C₁ - C₄ son metoxi, etoxi, n - propoxi, isopropoxi, n - butoxi, sec - butoxi, isobutoxi o terc - butoxi.

Se considera que los compuestos de las Fórmulas (II), (III) y (IV) son novedosos con la condición que si el compuesto es de la fórmula (II), R₆ es hidrógeno.

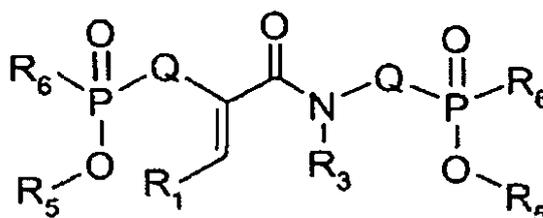
- 35 Por lo menos uno de R₄ y/o R₅ son hidrógeno en las fórmulas (I) y (III).



(II)



(III)



(IV)

R₅ de las Fórmulas (II) y (IV) es por ejemplo hidrógeno.

5 El monómero que contiene fósforo se puede incorporar en el recubrimiento o película mediante la polimerización del monómero con otros monómeros etilénicamente insaturados para formar un polímero, que luego se incorpora dentro del adhesivo, recubrimiento o película. El monómero que contiene fósforo se puede utilizar como un imprimador aplicado a la superficie luego de lo cual se aplica el recubrimiento. El monómero también se puede injertar dentro de un polímero y el polímero injertado resultante se puede incorporar en el adhesivo, recubrimiento o película. El monómero también se puede incorporar en un adhesivo curable por radiación, recubrimiento o película. En este caso, el monómero se puede aplicar a una superficie y se copolimeriza por medio de radiación en la presencia de un iniciador de radical libre mediante cuya ultra - violeta (UV) o mediante cuya por rayos de electrón (EB), para producir polímeros que contienen fósforo con adhesión fuerte a la superficie polar.

15 Se ha descubierto que estos ácidos acrilamida fosfónicos o fosfínicos o ésteres, mejora la adhesión de las sustancias orgánicas a superficies polares o partículas polares. La función que mejora la adhesión se puede llevar a cabo al tratar la superficie con los ésteres o ácidos acrilamida fosfónicos o fosfínicos directamente o los monómeros fosfónicos o fosfínicos se pueden disolver en un disolvente antes del tratamiento de la superficie o partículas. El monómero acrilamida fosfónico o fosfínico también se puede incorporar en un recubrimiento protector convencional de un material orgánico natural o sintético, tal como una pintura, laca, resina, plástico o caucho al polimerizar en uno o más de los componentes poliméricos del adhesivo, recubrimiento o película. Los polímeros formados de los ácidos o ésteres acrilamida fosfónico o fosfínico también se pueden utilizar como agentes dispersantes para partículas de pigmento dentro del adhesivo, recubrimiento o película. Las propiedades de dispersión del pigmento del polímero formado se mejoran, especialmente cuando el pigmento es polar o con base en metal.

25 No solo se mejora la adhesión del recubrimiento sino que también se mejora la estabilidad hidrolítica del recubrimiento con relación a los ésteres de fosfato que permite por lo tanto la incorporación de los monómeros o polímeros acrilamida fosfónicos o fosfínicos derivados de los mismos recubrimientos y látex de origen acuoso.

Así la invención abarca un método para mejorar la adhesión de un recubrimiento, adhesivo o película a una superficie, en donde los ácidos o ésteres acrilamida fosfónico o fosfínico se incorporan dentro del recubrimiento, película o composición de adhesivo y se aplican a dicha superficie. La polimerización del recubrimiento, dispersante, película o composición de adhesivo se puede efectuar antes de o después de la aplicación al sustrato.

Adicionalmente, la invención también abarca un método para mejorar la adhesión de un recubrimiento, adhesivo o película a una superficie, en donde los ácidos o ésteres acrilamida fosfónico o fosfínico se aplican a la superficie antes de la aplicación del recubrimiento o película a dicha superficie.

5 Por ejemplo, se utilizan los ácidos o ésteres acrilamida fosfónicos o para tratar un sustrato de metal, luego aplicar un recubrimiento, adhesivo o película al sustrato de metal tratado y efectuar la polimerización del recubrimiento, dispersante, adhesivo o película que contiene los ácidos o ésteres acrilamida fosfónicos o fosfínicos.

10 Los ácidos alquifosfónicos son de gran importancia industrial y se emplean ampliamente, propiamente o en la forma de sus sales, ésteres y anhídridos, en una variedad de áreas de aplicación tal como: inhibición de incrustaciones o suavizamiento en agua, flotación de mineral, floculación, complejación de metal pesado, dispersantes, retardantes de fuego, farmacéuticos, y pesticidas.

15 La presente invención se relaciona con monómeros acrilamida N sustituidos polimerizables, que contienen por lo menos un ácido fosfínico o fosfónico o grupo funcional éster. Estas amidas que contienen fósforo son más hidrolíticamente estables que sus análogos fosfato, fácilmente polimerizable bajo polimerización radical convencional solos o mezclados con otros comonómeros polimerizables, son compatible con muchas matrices orgánicas, y da materiales con propiedades mejoradas, por ejemplo adhesión, retardo de fuego, anti - corrosión, dispersibilidad.

Una vez polimerizado e incorporado dentro de un polímero, el polímero formado per se continuará proporcionando adhesión mejorada al sustrato mientras se retiene la estabilidad hidrolítica.

En particular, los monómeros acrilamida N sustituidos polimerizables se pueden incorporar en un recubrimiento, dispersante, película o adhesivo.

20 Ejemplos de materiales de recubrimiento son lacas, pinturas o barnices. Estos siempre contienen un ligador que forma la película orgánica en adición a otros, componentes opcionales. El ligador puede incorporar los monómeros acrilamida N sustituidos polimerizables.

25 Los ligadores que forman la película orgánica preferidos son resinas epoxi, resinas poliuretano, resinas amino, resinas acrílicas, resinas de copolímero acrílico, resinas polivinilo, resinas fenólicas, resinas de copolímero estireno/butadieno, resinas de copolímero vinil/ acrílico, resinas de poliéster o resinas alquido, o una mezcla de dos o más de estas resinas, o una dispersión acuosa o básica acuosa de estas resinas o mezclas de estas resinas, o una emulsión acuosa de estas resinas o mezclas de estas resinas.

30 Son de interés particular los ligadores que forman película orgánica para composiciones de recubrimiento acuosas, tal como, por ejemplo, resinas alquido; resinas acrílicas, resinas epoxi de dos componentes; resinas de poliuretano; resinas poliéster, que son usualmente saturadas; resinas fenólicas diluibles en agua o dispersiones derivadas; resinas de urea diluibles en agua; resinas con base en copolímeros vinil/acrílicos; y sistemas de híbrido con base en, por ejemplo, epoxi acrilatos.

35 Las resinas acrílicas son resinas acrílicas puras, sistemas de híbrido epoxi acrilato, copolímeros de éster acrílico o de ácido acrílico, combinaciones con resinas vinilo, o copolímeros con monómeros vinilo tal como vinil acetato, estireno o butadieno. Estos sistemas pueden ser sistemas de secado al aire y sistemas de secado al horno.

40 Por ejemplo, los monómeros de fosfonato o fosfínicos se pueden polimerizar con uno o más compuestos insaturados, que pueden contener uno o más enlaces dobles etilénicamente insaturados. Ellos pueden tener peso molecular bajo (monomérico) o peso molecular mayor (oligomérico). Ejemplos de monómeros que tienen un enlace doble son alquil y hidroxialquil acrilatos y metacrilatos, por ejemplo metilo, etilo, butilo, 2 - etilhexilo y 2 - hidroxietil acrilato, isobornil acrilato y metil y etil metacrilato. También son de interés los acrilatos de silicona. Ejemplos adicionales son acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, (met)acrilamidas N sustituidas, vinil ésters, tal como vinil acetato, vinil éteres, tal como isobutil vinil éter, estireno, alquil - y halo - estirenos, N - vinilpirrolidona, cloruro vinilo y cloruro vinilideno.

45 Ejemplos de monómeros que tienen una pluralidad de enlaces dobles son etilenglicol diacrilato, propilenglicol diacrilato, neopentilglicol diacrilato, hexametilenglicol diacrilato y bisfenol A diacrilato, 4,4' - bis(2 - acrililoxiethoxi)difenilpropano, trimetilolpropano triacrilato, pentaeritritol triacrilato y pentaeritritol tetraacrilato, vinil acrilato, divinilbenzeno, divinil succinato, dialil ftalato, trialil fosfato, trialilo, isocianurato, etilenglicol dimetacrilato, tris (hidroxietil)isocianurato triacrilato y tris(2 - acrililoetil) isocianurato o análogos metacrilato similares.

5 Especialmente son adecuados, por ejemplo, los ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y polioles o poliepóxidos, y polímeros que tienen grupos etilénicamente insaturados en la cadena o en los grupos laterales, por ejemplo poliésteres insaturados, poliamidas y poliuretanos y copolímeros de los mismos, resinas alquido, copolímeros polibutadieno y butadieno, copolímeros poliisopreno y isopreno, polímeros y copolímeros que tienen grupos (met)acrílicos en las cadenas laterales, y también mezclas de uno o más de tales polímeros.

Ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido cinámico y ácidos grasos insaturados tal como ácido linoleico o ácido oleico. Se prefieren el ácido acrílico y metacrílico.

10 Los monómeros de fosfonato o fosfínicos se pueden incorporar en los adhesivos. Por ejemplo es ventajosa la incorporación de los monómeros de fosfonato o fosfínicos en adhesivos acrílicos reactivos. Específicamente, se han previsto sistemas adhesivos estructurales tal como los acrílicos aeróbicos y anaeróbicos.

15 Los adhesivos anaeróbicos son bien conocidos en la técnica y comprenden mezclas de ésteres acrílicos que permanecen líquidos cuando se exponen al aire pero que se endurecen cuando se confinan entre las superficies del metal. Estos adhesivos se pueden utilizar por ejemplo en el aseguramiento de piezas roscadas. Los monómeros de fosfonato o fosfínicos de la invención son particularmente efectivos en esta solicitud, especialmente cuando las superficies que se sujetan son de metal. Aunque no esté limitado por la teoría, se considera que los monómeros de fosfonato o fosfínicos penetran los sujetadores de metal por medio de quelación disolviendo así parcialmente el metal y mejorando la adhesión entre las superficies roscadas de los sujetadores.

20 Las formulaciones para estos adhesivos anaeróbicos que contienen monómeros tal como ésteres (met)acrilato, ácidos (met) acrílicos y otros monómeros vinilo polimerizables.

Los iniciadores o compuestos que inducen cura para los adhesivos anaeróbicos son principalmente hidroperóxidos. Las composiciones de la invención también pueden incluir otros componentes convencionales, tal como iniciadores de radical libre, otros coaceleradores de radical libre, inhibidores de generación de radical libre, así como también catalizadores de metal, tal como hierro y cobre.

25 Se emplean típicamente tales compuestos de hidroperóxido en la presente invención en el rango de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10 por ciento en peso, con base en el peso total de la composición, con aproximadamente 1 a aproximadamente 5 por ciento en peso es deseable.

Los adhesivos anaeróbicos se pueden formular adicionalmente con los aceleradores tal como sacarina y aminas aromáticas.

30 Los inhibidores tal como hidroquinona, p - metoxifenol y los quelantes se incorporan en el anaeróbico líquido adhesivo para evitar la polimerización prematura durante embarque y almacenamiento.

Así, se prevé una composición curable anaeróbica, que comprende: (a) por lo menos un monómero acrilamida N sustituido, cuyo monómero comprende por lo menos un ácido fosfínico o fosfónico o el componente o los componentes del grupo funcional éster; y (b) una composición que induce cura anaeróbica.

35 Adicionalmente se abarca por la invención un proceso para preparar un producto de reacción de una composición curable anaeróbica, que comprende las etapas de: aplicar una composición curable anaeróbica de acuerdo con la invención, en una superficie de sustrato deseada y exponer la composición a un ambiente anaeróbico durante un tiempo suficiente para curar la composición.

40 Por supuesto, la composición curable anaeróbica de la invención también proporciona un enlace formado entre dos sustratos acoplados con la composición de la invención.

Se diseñan adhesivos aeróbicos para curar rápidamente y formar enlaces con resistencia estructural. Ellos se pueden utilizar para proporcionar sellantes y recubrimientos altamente adhesivos. El curado de las formulaciones de monómero se puede implementar por químicos, calor y luz ultravioleta.

45 Por lo tanto, es el objeto de la presente invención proporcionar una composición adhesiva de cura anaeróbica que forma rápidamente un polímero de alta resistencia al calor, envejecimiento y humedad y que es útil para pegar una amplia variedad de materiales similares y diferentes materiales (compuestos).

Así, se prevé que las composiciones de cura aeróbica que comprenden los compuestos polimerizables de radical libre, un iniciador, y opcionalmente aditivos convencionales, caracterizados porque dicha composición contiene como dichos compuestos polimerizables de radical libre (a) por lo menos un monómero acrilamida N sustituido, cuyo monómero comprende por lo menos un ácido fosfínico o fosfónico o el componente o los componentes del grupo funcional éster.

5

Los monómeros de fosfonato o fosfínicos se pueden polimerizar mediante medios convencionales tal como radiación, curado redox o térmico con otros monómeros vinilo para formar recubrimientos, películas o adhesivos.

La radiación para los propósitos de la invención incluye luz ultra - violeta, visible e infraroja así como también iniciación de rayos electrónicos.

10 Para lograr UV o cura visible, se agregan fotoiniciadores específicos a la formulación de monómeros. Los fotoiniciadores forman radicales libres luego de la exposición a la luz UV o luz visible y originan la mezcla del monómero, oligómeros y componentes insaturados para cura.

Los fotoiniciadores son bien conocidos en la técnica e incluyen por ejemplo, benzofenona, derivados benzofenona, acetofenona, derivados acetofenona, por ejemplo .alfa.hidroxicicloalquil fenil cetonas o 2 - hidroxil - 2 - metil - 1 - fenil - propanona, dialcoxiacetofenonas, .alfa - hidroxil .alfa - aminoacetofenonas, por ejemplo (4 - metiltiobenzoil) - 1 - metil - 1 - morfolinoetano, (4 - morfolinobenzoil) - 1 - bencil - 1 - dimetilaminopropano, 4 - aroil - 1,3 - dioxolanos, alquil étere bencoina y bencil cetales, por ejemplo dimetil bencil cetal, ésteres fenilgloxálicos y derivados de los mismos, ésteres fenilgloxálicos diméricos, óxidos fosfina monoacilo, por ejemplo óxido (2,4,6 - trimetilbenzoil)difenilfosfina, óxidos bisacilfosfina, óxidos bis(2,6 - dimetoxi - benzoil) - (2,4,4 - trimetil - pentil) fosfina, óxido bis(2,4,6 - trimetilbenzoil) - fenilfosfina, óxido bis(2,4,6 - trimetilbenzoil) - 2,4 - dipentoxifenilfosfina, óxidos trisacilfosfina, compuestos ferroceno, o titanocenos, por ejemplo bis(ciclopentadienil) - bis(2,6 - difluoro - 3 - pirril - fenil)titanio.

15

20

El sustrato es inorgánico y puede estar en cualquier forma sólida. Preferiblemente, el sustrato está en la forma de un polvo o partículas, fibras, películas u otro objeto tridimensional.

25 El sustrato inorgánico. Por ejemplo el sustrato puede ser óxido de metal, vidrio, cerámica, metal o aleación de metal.

Por ejemplo el sustrato puede ser un metal tal como acero, aluminio, cobre, plata, zinc, titanio o oro.

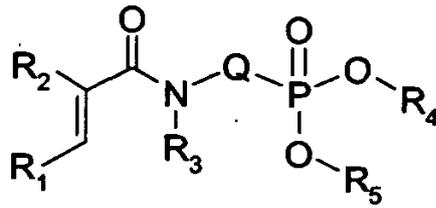
La superficie del sustrato es polar. Las superficies polares son partículas de pigmento metálico, metal, vidrio o fibras cerámicas, láminas de metal tal como acero, aluminio y aleaciones de metal. El sustrato no es típicamente un textil, a menos que el textil se forme de fibras metálicas, vidrio o fibras cerámicas.

30 La incorporación de los monómeros acrilamida fosfónicos o fosfínicos de la invención en los dispersantes poliméricos son especialmente ventajosos cuando se utiliza para dispersar los pigmentos metálicos. Ejemplos de pigmentos metálicos son por ejemplo dióxido de titanio, dióxido de titanio micronizado, pigmentos de óxido de hierro, y complejos de metal de pigmentos ftalocianina. El efecto especial o los pigmentos de interferencia son de interés. Estos se pueden hacer de aluminio, cobre, vidrio o mica y recubrimiento adicional con capas delgadas de materiales refractivos. Ejemplos de pigmentos de interferencia pueden ser aluminio recubierto con dióxido de titanio, mica recubierto, y óxido de hierro recubierto en forma de hojuela.

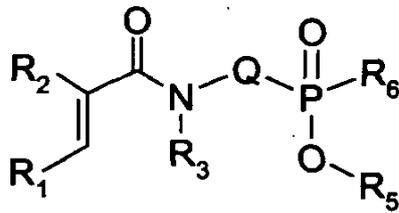
35

El grupo funcional fosfónico o fosfínico del polímero, pueden quelar con los pigmentos metálicos y evita que los pigmentos metálicos se aglomeren, funcionando así como un dispersante altamente eficiente.

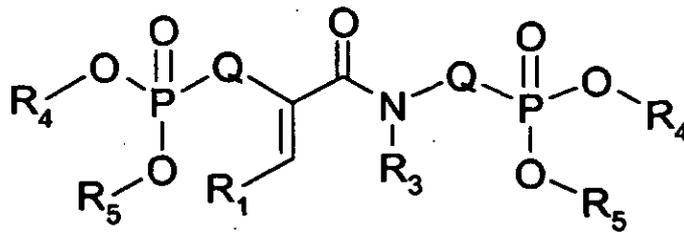
40 Los monómeros acrilamida n sustituidos polimerizables por ejemplo se pueden representar por las fórmulas (I), (II), (III) o (IV)



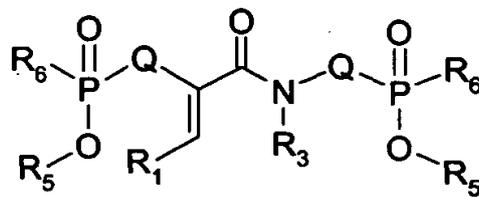
(I)



(II)



(III)



(IV)

5 en donde

Q es por lo menos un radical de enlace divalente seleccionado del grupo que consiste de uno o más de un alquileo C₁ - C₁₈, arileno C₆ - C₁₂, arileno, o aralquileo;

en donde el grupo de enlace se sustituye o no se sustituye por uno o más alquilo C₁ - C₄, haloalquilo C₁ - C₄, halógeno, - P(O)(OR₄)(OR₅), - Q' - P(O)(OR₄)(OR₅), - P(O)(OR₄)(R₆), - Q' - P(O)(OR₄)(R₆), hidroxilo o alcoxi C₁ - C₄;

o

Q es un alquileo C₂ - C₁₂ interrumpido por uno o más - O - , - S - , - NR₄ - , - O(CO) - , - S(CO) - , - OC(O)O - , - NR₄ - C(O) - O - , - C(O) - o - NR₄(CO) - ;

R₁ y R₂ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

5 R₃ es hidrógeno o alquilo C₁ - C₄, - Q" - P(O)(OR₄)(OR₅) o - Q" - P(O)(OR₄)(R₆);

Q' y Q" son iguales o diferentes y son por lo menos un radical divalente seleccionado del grupo que consiste de uno o más de un alquileo C₁ - C₁₈, arileno C₆ - C₁₂, o aralquileo;

en donde el grupo de enlace se sustituye o no se sustituye por uno o más alquilo C₁ - C₄, haloalquilo C₁ - C₄, halógeno, - P(O)(OR₄)(OR₅), - P(O)(OR₄)(R₆) hidroxí o alcoxi C₁ - C₄; o

10 Q' y Q" son alquileo C₂ - C₁₂ interrumpido por uno o más - O - , - S - , - NR₄ - , - O(CO) - , - S(CO) - , - OC(O)O - , - NR₄ - C(O) - O - , - C(O) - o - NR₄(CO) - ;

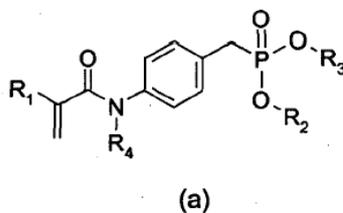
R₄ y R₅ son independientemente H, alquilo C₁ - C₄ en donde el alquilo C₁ - C₄ es ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido por alquilo C₁ - C₄, arilo C₆ - C₁₂ o halógeno y

15 R₆ es ramificado o no ramificado alquilo C₁ - C₈, arilo, aralquilo, se sustituye o no se sustituye por uno o más alquilo C₁ - C₄, haloalquilo C₁ - C₄ o halógeno, en donde por lo menos uno de R₄ o R₅ de las Fórmulas (I) o (III) es hidrógeno.

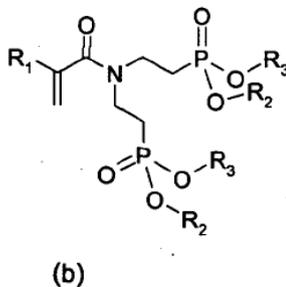
Preferiblemente, por lo menos un R₄ y/o R₅ son hidrógeno.

Radical divalente significa que el grupo de enlace Q se une covalentemente por lo menos el fósforo y la amida de la acrilamida.

20 Algunos ejemplos representativos de la fórmula (I) pueden ser



y



en donde R₁ es H o alquilo C₁ - C₄;

25 R₂ y R₃ son H o alquilo C₁ - C₄ y el alquilo C₁ - C₄ se sustituyen o no se sustituyen con uno de más halógenos; R₄ es H o alquilo C₁ - C₄.

Preferiblemente por lo menos uno de R₂ o R₃ es hidrógeno.

Las composiciones acrilamida fosfónicas o fosfínicas de la invención permite el acceso fácil a los polímeros orgánicos con propiedades retardantes de fuego y anti - corrosivas mejoradas, y en particular adhesión mejorada.

5 Cuando se utilizan las composiciones acrilamida fosfónicas o fosfínicas are como retardantes de fuego, ellas son normalmente por lo menos aproximadamente 10 a aproximadamente 50 por ciento en peso del recubrimiento, adhesivo, dispersante o película con base en los sólidos totales. Con el fin de obtener propiedad retardante de flama significativa, las cantidades relativamente altas de fósforo se pueden incorporar dentro de un recubrimiento, película, dispersante o adhesivo.

10 Las composiciones adhesivas estructurales de acrilamidas fosfónicas o fosfínicas de la invención no abarca adhesivos dentales, especialmente en donde el enamel de dentina es el sustrato o uno de los sustratos.

15 Las concentraciones efectivas de las acrilamidas fosfónicas y fosfínicas para mejorar las propiedades anti - corrosivas, las propiedades dispersantes y las propiedades de adhesión de un recubrimiento, película, dispersante o adhesivo pueden variar de aproximadamente 0.05 por ciento en peso a aproximadamente 10 por ciento en peso, preferiblemente, aproximadamente 0.1 a aproximadamente 5 por ciento en peso y especialmente aproximadamente 0.1 por ciento en peso a aproximadamente 3 por ciento en peso, en donde el porcentaje en peso se base en el peso seco total del recubrimiento, dispersante, película o adhesivo. Por ejemplo, se han previsto aproximadamente .05 a aproximadamente 2 por ciento en peso, aproximadamente .05 por ciento en peso a aproximadamente 1 por ciento en peso, aproximadamente 0.2 por ciento en peso a aproximadamente 7 por ciento en peso. Es muy sorprendente que tales niveles en % en peso menores de los monómeros acrilamidaa fosfónicos o fosfínicos mejoren las propiedades de adhesión del recubrimiento, dispersante, película o adhesivo estructural.

20 Es bien conocido que los adhesivos muestran pérdida marcada de la resistencia a la unión en el agua. Así la incorporación de los el monómeros de la invención en las composiciones adhesivas es especialmente ventajoso para preservar la resistencia de unión entre las superficies. Tan poco como aproximadamente 0.05 por ciento en peso imparte promoción de adhesión y mejora la estabilidad hidrolítica del adhesivo, recubrimiento o película.

25 La estabilidad hidrolítica mejorada de los ácidos o ésteres fosfónicos o fosfínicos (met)acrilamida permite su uso en medio acuoso con aplicaciones tan diversas como dispersantes de pigmento o ligadores de pintura para los metales. Particularmente es importante su uso en la fabricación de látex y sistemas de origen acuoso en donde los monómeros o los polímeros formados confieren adhesión a los metales y propiedades de anti - corrosión. Así por ejemplo la formulación de un dispersante que incorpora las acrilamidas fosfónicas o fosfínicas proporciona dos ventajas para un recubrimiento, adhesivo o composición de película. Las funciones dispersantes como un dispersante efectivo, que evitan la aglomeración de los pigmentos de metal tal como TIO₂ y mejora la adhesión a un sustrato polar tal como metal.

30 Los homopolímeros acídicos y los copolímeros (tal como Dispex N40 y Dispex G40) que se han utilizado comercialmente extensamente como dispersantes de pigmento dan muchas propiedades satisfactorias a la película final un problema significativo es que la película final tiene frecuentemente resistencia inadecuada al agua. Como un resultado, la película de pintura no es tan resistente al lavado con agua como sería deseable.

40 La invención incluye un copolímero dispersante que comprende, dispersiones de pigmento estables formadas utilizándolo como el único dispersante o dispersante principal y adecuado para mezcla en las pinturas de emulsión, y las pinturas de emulsión se forman utilizando el pigmento. La invención también incluye el uso del dispersante definido como un dispersante de pigmento en una pintura de emulsión que tiene resistencia mejorada al agua, y el uso de la pintura de emulsión para formar recubrimientos que tienen resistencia al agua mejorada.

El dispersante de pigmento es un copolímero formado de (a) por lo menos un monómero acrilamida N sustituido, cuyo monómero comprende por lo menos un ácido fosfínico o fosfónico o el componente o los componentes del grupo funcional éster.

45 El copolímero es de un peso molecular promedio bajo de tal manera que este funciona como un dispersante efectivo y el peso molecular está de manera general por debajo de aproximadamente 100,000, preferiblemente por debajo de aproximadamente 70,000. Esto debe ser normalmente por lo menos 2,500 y frecuentemente por lo menos 10,000. Los copolímeros preferidos tienen un peso molecular en el rango de 20,000 a 60,000, preferiblemente aproximadamente 25,000 a aproximadamente 50,000.

En esta especificación, todos los pesos moleculares son los valores de Peso Molecular promedio (Mw) obtenidos mediante cromatografía de exclusión de tamaño utilizando un conjunto de columnas Toso Haas PWXL (G4000+G3000+guard) y estándares de poliacrilato de sodio y estándares de monómero de acrilato de sodio. Se pueden utilizar estándares de poliestireno dependiendo de si o no el polímero es soluble en agua.

5 El copolímero se hace de manera general mediante la polimerización de solución en el disolvente en la presencia de un iniciador apropiada tal como persulfato de amonio, en una forma convencional para la fabricación de dispersantes policarboxílicos de bajo peso molecular. La polimerización se conduce preferiblemente de forma conveniente mientras que los grupos ácidos están en la forma de ácido libre aunque los grupos se pueden neutralizar completamente o parcialmente para formar una sal soluble en agua, por ejemplo con metal alcali o amina o amoniaco si se desea.
10

El agente dispersante se puede componer con pigmentos particulados orgánicos o inorgánicos con el fin de formar una pasta de pigmento que se puede incorporar dentro de una pintura de emulsión. La cantidad de agente dispersante está usualmente en el rango de 0.01 a 1% con base en el peso del pigmento.

15 El mol por ciento del monómero acrilamida N sustituido, cuyo monómero comprende por lo menos un ácido fosfínico o fosfónico o el componente o los componentes del grupo funcional incorporados en el dispersante de copolímero varía de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10 mol por ciento, preferiblemente .1 a aproximadamente 7 mol por ciento, y más preferiblemente aproximadamente 0.1 a aproximadamente 5 mol por ciento con base en copolímero dispersante.

20 La pintura de emulsión puede ser una pintura anti - corrosiva en cuyo evento el pigmento será un pigmento reactivo del tipo utilizado en las pinturas anti - corrosivas. Por ejemplo el pigmento puede ser un óxido de zinc o aluminio o borato u otra sal o puede ser un fosfato de calcio, por ejemplo del tipo presentado en los pigmentos anticorrosivos Albritect™, o un pigmento trifosfato de aluminio del tipo presentado en los pigmentos anticorrosivos "K - White"™ o un pigmento de silicato fosfo zinc de estroncio de calcio del tipo presentado en los pigmentos anticorrosivos Halox™.

25 Una ventaja de la invención es que los dispersantes dan buenos resultados en las pinturas convencionales y en las pinturas anti - corrosivas que incluyen un pigmento reactivo, y así un fabricante puede utilizar un único dispersante para todos los grados.

Adicionalmente, los dispersantes de la invención dan buenos resultados cuando el pigmento no es reactivo, por ejemplo dióxido de titanio, arcilla china y/o carbonato de calcio. Por ejemplo los dispersantes de la invención conducen a valores de brillo en las pinturas de emulsión convencionales.

30 La pasta o suspensión se puede formar de manera convencional, por ejemplo mediante molido en bola o de otra forma al mezclar y moler el pigmento, el agente dispersante y agua, en cantidades apropiadas. La pasta usualmente contiene 50 a 90% de pigmento con el balance que es de manera general junto con opcionalmente aditivos convencionales menores tal como antiespuma, espesante y/o glicol.

35 Se puede formar una pintura de emulsión de forma convencional al mezclar la pasta de pigmento con un ligador de látex adecuado. El látex puede ser, por ejemplo, un látex vinil acetato - vinil éster de ácido versático, un látex de etileno vinil acetato, un látex de vinil acetato - etileno - vinil cloruro, un látex acrílico - etileno - vinil cloruro, un látex acrílico o un látex acrílico de estireno.

La cantidad de ligador varía típicamente de 20 a 80% y el pigmento de 80 a 20% (peso seco).

40 Cuando el ligador es un látex de vinil acetato o etileno vinil acetato este se prefiere frecuentemente para la pintura a ser formada de 20 a 40% de ligador de peso seco y 60 a 80% de pigmento. Tales pinturas puede dar un acabado mate.

45 Cuando hay calidad mayor, y usualmente brillo mayor, se requieren películas de pintura, la cantidad de ligador está típicamente en el rango de 50 a 80% preferiblemente 70 a 80%, como la cantidad de pigmento que está en el rango de 20 a 50% preferiblemente 20 a 30% y con el ligador que de manera general es un látex acrílico o estireno. Estas pinturas de unión mayores tienden a dar recubrimientos que son más resistentes al agua y brillo y el uso de dispersantes novedosos tiende a incrementar aún la resistencia al agua adicional de las películas formadas a partir de tales pinturas.

Una ventaja particular de los dispersantes de la invención es que ellos no dan solo resistencia al agua mejorada sino también dan propiedades de dispersión efectivas para un amplio rango de pinturas de emulsión que incluyen

5 pinturas mate y satinadas utilizadas tradicionalmente en yeso o pinturas mate o brillantes utilizadas tradicionalmente en yeso o madera, así como también pinturas resistentes a la corrosión u otras pinturas que se pueden utilizar en el metal. De acuerdo con lo anterior, la invención proporciona un dispersante que tiene tal efectividad variada amplia que es posible utilizar un dispersante único en sustancialmente todos los grados de pintura de emulsión y para obtener por lo tanto no solo buena resistencia en el agua sino también propiedades poderosas de recubrimiento (para la pintura de emulsión particular relacionad), estabilidad y otras propiedades satisfactorias.

Así la invención incluye el uso por un fabricante del mismo dispersante de acuerdo con la invención, en emulsiones anti - corrosivas y convencionales.

10 De origen acuoso para los propósitos de la invención significa recubrimientos, películas o composiciones de adhesivo en donde el agua es una cantidad sustancial de la composición. El agua puede ser un disolvente y/o emulsificante único. Sin embargo, las composiciones también pueden contener, en adición al agua un disolvente orgánico.

15 El contenido de agua de las composiciones se gobierna sustancialmente por el contenido de sólidos deseado de la composición. Las composiciones preferidas contienen aproximadamente 5 a aproximadamente 80% en peso de agua y pueden ser emulsiones, dispersiones o soluciones.

Los recubrimientos, dispersantes, películas o adhesivos se pueden aplicar a las superficies por medio de cualquier método conocido en la técnica.

20 Por ejemplo, los materiales de recubrimiento se pueden aplicar al sustrato mediante las técnicas acostumbradas, por ejemplo mediante pulverización, inmersión, difusión o electrodeposición. En muchos casos, se aplican una pluralidad de recubrimientos.

25 Los monómeros o polímeros acrilamida fosfónicos o fosfínicos dispersantes o que promueven la adhesión formados de los monómeros acrilamida fosfónicos o fosfínicos se pueden agregar a un recubrimiento de capa base (cebador), debido a que ellos son activos en particular en la interface de recubrimiento de metal. Sin embargo, ellos también se pueden agregar al recubrimiento intermedio o recubrimiento superior, muy bien. Dependiendo de sí el ligador es una resina físicamente, químicamente u oxidativamente seca o una resina de curado por radiación o curado por calor, el recubrimiento se cura a temperatura ambiente o mediante calentamiento (en horno) o mediante radiación.

Los ésteres fosfónicos (met)acrilamida se pueden convertir a los di o mono ácidos mediante medios sintéticos estándar. Por ejemplo, los ésteres fosfonato se pueden sililar con el bromuro trimetilsililo seguido por metanólisis para dar los ácidos fosfónicos correspondientes en altos rendimientos.

30 Alternativamente, se pueden preparar ácidos fosfónicos (met)acrilamida a partir de ácidos fosfónicos apropiadamente insaturados por medio de la síntesis Ritter con el procedimiento de (met) acrilonitrilo bien conocido por aquellos expertos en la técnica, tal como aquel descrito en la Patente Estadounidense No. 4,526,728.

35 Los siguientes ejemplos describen ciertas realizaciones de esta invención. Se debe entender que se pueden hacer numerosos cambios a las realizaciones descritas de acuerdo con la descripción aquí sin apartarse del alcance de la invención. Por lo tanto, no significa que estos ejemplos que limiten el alcance de la invención. No obstante, el alcance de la invención se determina solo por las reivindicaciones adjuntas.

En estos ejemplos todas las partes se dan en peso a menos que se indique otra cosa.

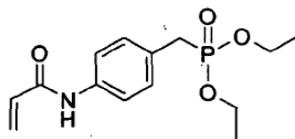
Se registran los espectros ^1H y ^{31}P RMN en n Espectrómetro Gemini 300 MHz a temperatura ambiente.

Ejemplos

40 (Met)acrilamidas que contienen Fosfonato

Ejemplo 1

Dietil 4 - (acrilamido)bencilfosfonato



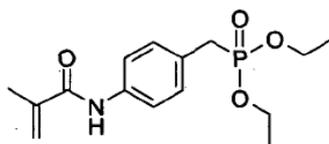
(1)

5 A una solución de dietil 4 - (amino)benzilfosfonato (2.02 g; 8.3 mmoles) y trietilamina (1.02 g; 9 mmoles) en tolueno (7 ml) se enfría a 0 - 5°C, se agrega en forma de gotas una solución de cloruro de acrililo (0.91 g de 95 % de pureza; 10 mmoles) en tolueno (2 ml) durante 30 min. Después de esto, se vierte más tolueno (5 ml) en el matraz y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante dos horas más. La reacción se termina mediante la adición de agua (10 ml). La fase orgánica se extrae con éter de dietilo, se seca sobre MgSO₄ y se destila el disolvente bajo vacío para proporcionar un sólido amarillo pálido (2.22 g; rendimiento 90%).

10 ¹H RMN (CDCl₃, δ ppm) 1.26 (t, 6H, - CH₂ - CH₃), 3.07 (s, 1H, - C₆H₄ - CH₂ -), 3.14 (s, 1H, - C₆H₄ - CH₂ -), 3.95 - 4.08 (m, 4H, - O - CH₂ -), 5.68 (s, 1H, - CH=), 6.42 (d, 2H, - CH=), 7.16 (dd, 2H, - C₆H₄ -), 7.53 (dd, 2H, - C₆H₄ -), 7.78 (s, 1H, - CO - NH -). ³¹P RMN (CDCl₃, δ ppm) 27.01.

Ejemplo 2

Dietil 4 - (metacrilamido)benzilfosfonato



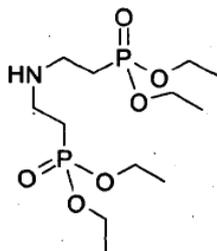
(2)

15 Mediante el mismo procedimiento como se describe en el ejemplo 1, dietil 4 - (amino)benzilfosfonato (1.94 g; 8 mmoles), trietilamina (0.87g; 8.6 mmoles), y metcloruro de acrililo (0.9 g; 8.6 mmoles) en tolueno (9 ml) proporciona dietil 4 - (metacrilamido)benzilfosfonato como un sólido ligeramente amarillo (2.3 g; rendimiento 92%).

¹H RMN (CDCl₃, δ ppm) 1.25 (t, 6H, - CH₂ - CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃ - C=), 3.08 (s, 1H, - C₆H₄ - CH₂ -), 3.16 (s, 1H, - C₆H₄ - CH₂ -), 4.00 (m, 4H, - O - CH₂ -), 5.45 (s, 1H, CH₂=), 5.81 (s, 1H, - CH₂=), 7.25 (dd, 2H, - C₆H₄ -), 7.55 (dd, 2H, - C₆H₄ -), 7.88 (s, 1H, - CO - NH -). ³¹P RMN (CDCl₃, δ ppm) 27.54.

20 Ejemplo 3

Tetraetil 2,2' - iminobis(etilfosfonato)



(3)

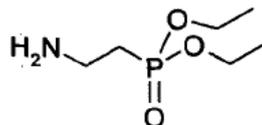
Una solución de dietil vinilfosfonato (10.52 g; 0.062 moles) en amoniaco concentrado (14.4 g) se agita durante 2 días a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluye con agua (100 ml), se extrae con diclorometano (4x30 ml)

y se seca sobre MgSO_4 . La destilación del disolvente in vacuo hasta peso constante proporciona un líquido incoloro (8.36g; rendimiento 73%).

^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm) 1.27 (t, 12H, - CH_2 - CH_3), 1.82 (s, 1H, - NH -), 1.88 (t, 2H, - CH_2 - P -), 1.94 (t, 2H, - CH_2 - P -), 2.85 (dt, 4H, - CH_2 - N), 3.98 - 4 - 11 (m, 8H, - O - CH_2 -). ^{31}P RMN (CDCl_3 , δ ppm) 31.4.

5 Ejemplo 4

Dietil 2 - aminoetilfosfonato



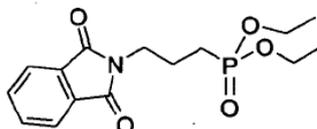
(4)

Una mezcla de dietil cianometilfosfonato (17.7 g; 0.1 moles) en etanol (70 ml) y HCl acuoso (40 ml de 10% de HCl) sobre 10% de Pd/C (1 g) se agita en un recipiente a presión a 60 psi. Cuando la cantidad calculada de H_2 se ha absorbido (aproximadamente 26 horas), el catalizador se filtra sobre Celita, se lava con etanol, y el filtrado se neutraliza con NaHCO_3 y se evapora hasta secado bajo vacío. El residuo se extrae con etanol absoluto (2X50ml) y el extracto limpio se destila en aproximadamente 110°C y 0.18 mbar para dar un líquido incoloro (11.4 g; rendimiento 63%).

^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm) 1.31 (t, 6H, - CH_2 - CH_3), 1.88 - 1.98 (dt, 2H, NH_2 - CH_2 -), 2.18 (s, 2H, ancho, NH_2), 2.95 - 3.03 (dt, 2H, - CH_2 - P -), 4.04 - 4.13 (m, 4H, - O - CH_2 -). ^{31}P RMN (CDCl_3 , δ ppm) 30.97

Ejemplo 5

Dietil [3 - (N - ftalimido)]propilfosfonato



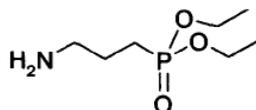
(5)

Se agitan vigorosamente ftalamida de potasio (2.8 g; 15.1 mmoles) y dietil 3 - bromopropilfosfonato (3.92 g; 15.1 mmoles) a 98 - 100° C durante 2 horas. La mezcla se enfría a temperatura ambiente, se diluye con éter de dietilo (15 ml) y se filtra. La destilación del disolvente in vacuo proporciona un líquido incoloro (4.52 g; rendimiento 90%).

^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm) 1.29 (t, 6H, - CH_2 - CH_3), 1.71 - 1.83 (m, 2H, - CH_2 - P -), 1.89 - 2.04 (m, 2H, - CH_2 - CH_2 - CH_2 -), 3.74 (t, 2H, - N - CH_2), 4.01 - 4.13 (m, 4H, - O - CH_2 -), 7.71 (dd, 2H, - C6H4 -), 7.83 (dd, 2H, - C6H4 -). ^{31}P RMN (CDCl_3 , δ ppm) 31.95.

25 Ejemplo 6

Dietil 3 - aminopropilfosfonato



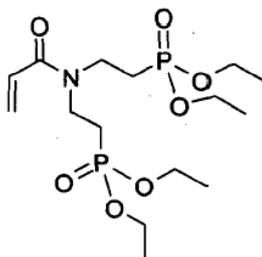
(6)

- 5 Una mezcla de dietil [3 - (N - ftalimido)]propilfosfonato (ex. 5) (3.72 g; 11.4 mmoles), etanol absoluto (46 ml) e hidrato de hidrazina (0.78 ml de 98 % de pureza; 15.7 mmoles) se agita en reflujo durante 35 min. La mezcla se filtra y el disolvente se destila bajo vacío. El aceite resultante se disuelve en CHCl_3 (10 ml) y se filtra de nuevo. La remoción del disolvente in vacuo da un líquido incoloro (0.7 g; rendimiento 30%). De acuerdo con el ejemplo también se obtiene 4, dietil 3 - aminopropilfosfonato (6) a partir de dietil 2 - cianoetilfosfonato en una forma análoga seguido por destilación en vacío a aproximadamente 115°C y 0.18 mbar (rendimiento 80%).

^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm) 1.28 (t, 6H, - CH_2 - CH_3), 1.70 - 1.75 (m, 4H, - CH_2 - P -), 2.01 (s, ancho, NH_2 - 2.73 (t, 2H, NH_2 - CH_2 -), 4.02 - 4.09 (m, 4H, - O - CH_2 -). ^{31}P RMN (CDCl_3 , δ ppm) 32.76.

Ejemplo 7

- 10 Tetraetil 2,2' - N - acrililiminobis(etilfosfonato)



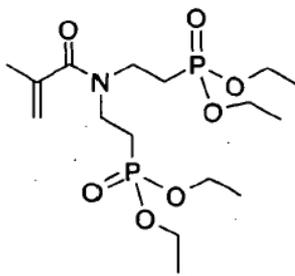
(7)

- 15 Se agrega cloruro de acrililo (0.96 g; 10.6 mmoles) en forma de gotas a una solución de tetraetil 2,2' - iminobis(etilfosfonato) del ejemplo 3 (3.35 g; 9.7 mmoles) en amoníaco concentrado (28.8% de amoníaco acuoso; 1.32 g; 10.6 mmoles), se enfría a - 5°C. La mezcla de reacción se agita durante otras 4 horas, se apaga con agua y se extrae con diclorometano. La filtración de los extractos orgánicos que sigue mediante la evaporación de disolvente in vacuo, da un líquido incoloro (2.9 g; rendimiento 75%).

^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm) 1.31 (t, 12H, - CH_2 - CH_3), 2.08 (m, 4H, - CH_2 - P -), 3.60 (m, 4H, - N - CH_2), 4.20 (m, 8H, - OCH_2 -), 5.70 (dd, 1H, - $\text{CH}=\text{}$), 6.46 (dd, 1H, - $\text{CH}=\text{}$), 6.55 (dd, 1H, - $\text{CH}=\text{}$). ^{31}P NMR(CDCl_3 , δ ppm) 27.99, 29.50.

Ejemplo 8

- 20 Tetraetil 2,2' - N - metacrililiminobis(etilfosfonato)



(8)

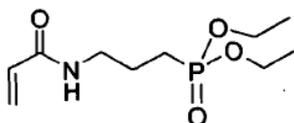
- 25 Se agrega cloruro de metacrililo (1.7 g; 16.3 mmoles) en forma de gotas a una solución de tetraetil 2,2' - iminobis(etilfosfonato) del ejemplo 3 (5.36 g; 15.5 mmoles) en amoníaco concentrado (28.8% de amoníaco acuoso; 2.1 g; 15.9 mmoles), se enfría a - 5°C. La mezcla de reacción se agita durante otras 4 horas, se apaga con agua y se extrae con diclorometano. La filtración de los extractos orgánicos que sigue mediante la evaporación del disolvente in vacuo, da un líquido incoloro (5.64 g; rendimiento 91%).

^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm) 1.32 (t, 12H, - CH_2 - CH_3), 1.95 (s, 3H, $\text{C}=\text{CH}_3$ - C=), 2.08 (m, 4H, - CH_2 - P -), 3.60 (m, 4H, - N - CH_2 -), 4.20 (m, 8H, - O - CH_2 -), 5.02 (dd, 1H, CH_2 =), 5.19 (dd, 1H, CH_2 =). ^{31}P RMN (CDCl_3 , δ ppm) 28.01, 29.39.

5 Los Ejemplos 9 - 12 se preparan como en los ejemplos 1 y 2, en donde se hace reaccionar cloruro de acrililo o cloruro de metacrililo con dietil 3 - aminoetilfosfonato (como en el ejemplo 4) o dietil aminopropilfosfonato (como en el ejemplo 6).

Ejemplo 9

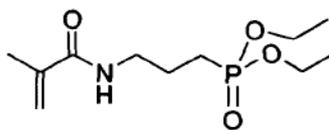
Dietil 3 - (N - acrilamido)propilfosfonato



(9)

10 Ejemplo 10

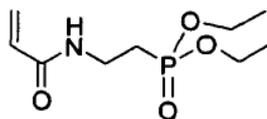
Dietil 3 - (N - metacrilamido)propilfosfonato



(10)

Ejemplo 11

Dietil (N - acrilamido)etilfosfonato

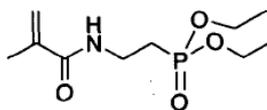


(11)

15

Ejemplo 12

Dietil (N - metacrilamido)etilfosfonato



(12)

Ejemplo 13 - 18

La hidrólisis de los ejemplos 7 – 12 se lleva a cabo para formar los diácidos correspondientes como se ejemplifica en el procedimiento adelante.

- 5 Se agrega bromuro trimetilsililo (0.4 g; 2.6 mmoles) en forma de gotas a temperatura ambiente a una solución de tetraetil 2,2' - N - acrililiminobis(etilfosfonato) del ejemplo 7 (0.5 g; 1.24 mmoles) en diclorometano (5 ml). La mezcla de reacción se pone en reflujo bajo aspersion de nitrógeno durante 4 horas, seguido por la evaporación de los volátiles bajo presión reducida. Se agrega metanol (5 ml) a la reacción cruda y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante otras 12 horas. La destilación del metanol bajo vacío hasta peso constante proporciona el ácido fosfónico correspondiente.

Ejemplos de Aplicación10 **Ejemplo 19**

- 15 Polimerización de los ésteres y ácidos fosfónicos (met)acrilamida (ejemplos 7 - 18). Las cinéticas de polimerización de fosfonatos (met)acrilamida de los ejemplos anteriores se evalúa mediante fotoDSC. Se hacen polimerizaciones en masa con el monómero neto o las mezclas polimerizables, bajo nitrógeno con 2 mol % de Ciba's Irgacure 651 (2,2 - dimetoxi - 2 - fenilacetofenona) e intensidad de luz de 30 mW/cm² o 100 mW/cm². La polimerización ocurre con índices típicos de funcionalidades acrílicas, que imparten excelente incorporación de los grupos que contienen fósforo en los copolímeros correspondientes.

Ejemplo 20

Incorporación de Monómero en los Adhesivos Estructurales

- 20 Los monómeros que promueven la adhesión hechos en los ejemplos anteriores se incorporan en una formulación base para los adhesivos estructurales. Los monómeros se mezclan en la formulación en 1 y 3 partes por peso, y se aplican a tiras de acero, aluminio, y acero galvanizado. La efectividad del adhesivo se evalúa al medir la resistencia a la tensión después de cura. Se utiliza la resina son promotor de adhesión de metal como referencia.

Ejemplo 21

Copolímero Preparado a partir de (Met)acrilamidas Butil Metacrilato y Fosfonato

- 25 En un matraz de 100 mL equipado con un agitador magnético y condensador bajo nitrógeno, se combina un fosfonato acrilamida polimerizable (ejemplos 7 - 18) con butil metacrilato en tolueno, en una relación molar de 1:30 (fosfonato:butil metacrilato). La mezcla se desgasifica y se coloca en un baño a temperatura constante a 70°C. Se agrega 2,2' - Azobis(isobutironitrilo) y la mezcla se agita hasta que se completa la copolimerización. El copolímero se precipita y se seca, y se utiliza en formulaciones posteriores como el mejorador de adhesión.

30 **Ejemplo 22**

Las soluciones de recubrimiento de 20 % en peso de sólidos se hacen al incorporar varios porcentajes (aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 50 %) en peso de los copolímeros preparados en el ejemplo 21. Las soluciones se aplican a placas de acero galvanizado utilizando un "cubridor de barras". El disolvente y el agua se evaporan en un horno aireado. La adhesión del recubrimiento a las placas de acero es buena.

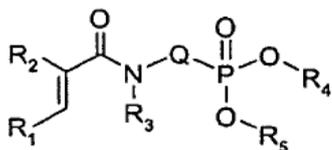
35 **Ejemplo 23**

Recubrimiento Curable por UV

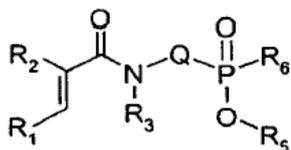
- 40 Una formulación curable por UV base UV que contiene los comonómeros, el oligómero y el fotoiniciador se hace y luego 1 y 3 partes por peso de las (met)acrilamidas que contienen fósforo de los ejemplos anteriores se agregan con base en los sólidos totales. Las formulaciones se curan utilizando dos 300 vatios por pulgadas de la lámparas de vapor de mercurio que miden 750 mJ/cm² energía para un recubrimiento de 5.0 - 6.0 μm de espesor. La adhesión del recubrimiento al acero, aluminio y vidrio es buena.

REIVINDICACIONES

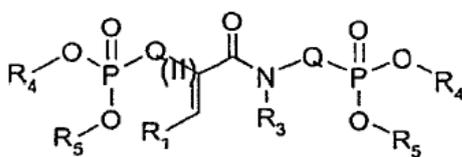
1. Un adhesivo, recubrimiento o composición de película aplicada a una superficie que comprende un polímero formado a partir de por lo menos un monómero acrilamida N sustituido, cuyo monómero comprende por lo menos un ácido fosfínico o fosfónico o el grupo funcional éster, en donde el monómero acrilamida N sustituido se representa mediante por lo menos una de las Fórmulas (I), (II), (III) o (IV)



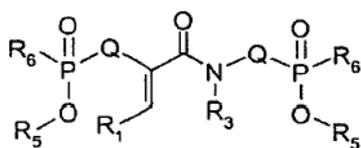
(I)



(II)



(III)



(IV)

en donde

- 10 Q es por lo menos un radical de enlace divalente seleccionado del grupo que consiste de uno o más alquileo C₁ - C₁₈, arileno C₆ - C₁₂, y aralquileo;

en donde el grupo de enlace se sustituye o no se sustituye por uno o más alquilo C₁ - C₄, haloalquilo C₁ - C₄, halógeno, - P(O)(OR₄)(OR₅), - Q' - P(O)(OR₄)(OR₅), - P(O)(OR₄)(R₆), - Q' - P(O)(OR₄)(R₆), hidroxilo o alcoxi C₁ - C₄;

o

- 15 Q es un alquileo C₂ - C₁₂ interrumpido por uno o más - O - , - S - , - NR₄ - , - O(CO) - , - S(CO) - , - OC(O)O - , - NR₄ - C(O) - O - , - C(O) - o - NR₄(CO) - ;

R₁ y R₂ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

R₃ es hidrógeno o alquilo C₁ - C₄, - Q' - P(O)(OR₄)(OR₅) o - Q'' - P(O)(OR₄)(R₆); Q' y Q'' son iguales o diferentes y son por lo menos un radical divalente seleccionado del grupo que consiste de uno o más de un alquileo C₁ - C₁₈, arileno C₆ - C₁₂, y aralquileo;

- 5 en donde el grupo de enlace se sustituye o no se sustituye por uno o más alquilo C₁ - C₄, haloalquilo C₁ - C₄, halógeno, - P(O)(OR₄)(OR₅), - P(O)(OR₄)(R₆), hidroxilo o alcoxi C₁ - C₄; o Q' y Q'' son un alquileo C₂ - C₁₂ interrumpido por uno o más - O -, - S -, - NR₄ -, - O(CO) -, S(CO) -, - OC(O) O -, - NR₄ - C(O) - O -, - C(O) - o - NR₄(CO) - ;

- 10 R₄ y R₅ son independientemente H, alquilo C₁ - C₄ en donde el alquilo C₁ - C₄ es ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido por alquilo C₁ - C₄, arilo C₆ - C₁₂ o halógeno;

y

R₆ es alquilo C₁ - C₈ ramificado o no ramificado, arilo, aralquilo, en donde el alquilo C₁ - C₈, arilo, aralquilo se sustituye o no se sustituye por uno o más alquilo C₁ - C₄, haloalquilo C₁ - C₄ o halógeno,

en donde por lo menos uno de R₄ o R₅ de las Fórmulas (I) o (III) es hidrógeno,

- 15 y en donde la superficie es polar y se selecciona del grupo que consiste de partículas de pigmento metálico, metal, vidrio, fibras cerámicas y láminas de metal.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición es de origen acuoso.

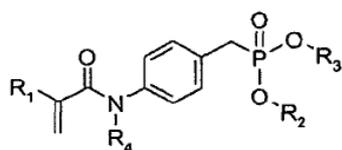
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición se cura mediante radiación.

4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R₄ y R₅ son ambos hidrógeno.

- 20 5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R₅ de las Fórmulas (II) o (IV) es hidrógeno.

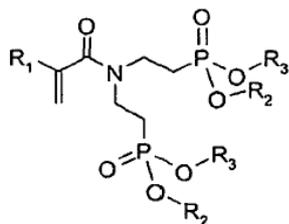
6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero es un copolímero adicionalmente formado de un segundo monómero insaturado.

7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el monómero se selecciona de las fórmulas



(a)

- 25 y



(b)

en donde R_1 es H o alquilo $C_1 - C_4$; R_2 y R_3 son H o alquilo $C_1 - C_4$ y el alquilo $C_1 - C_4$ se sustituyen o no se sustituyen con uno de más halógenos; y R_4 es H o alquilo $C_1 - C_4$, con la condición que R_2 o R_3 es hidrógeno.

8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 que contiene adicionalmente un pigmento metálico.

5 9. Un método para promover la adhesión de un adhesivo, recubrimiento o película a una superficie cuyo método comprende aplicar un adhesivo, recubrimiento o composición de película que comprende un polímero formado a partir de por lo menos un monómero acrilamida N sustituido de acuerdo con la reivindicación 1 a la superficie

o

aplicar el adhesivo, recubrimiento o composición de película que comprende por lo menos un monómero acrilamida N sustituido de acuerdo con la reivindicación 1 a la superficie y polimerizar.

10 en donde la superficie es polar y se selecciona del grupo que consiste de partículas de pigmento metálico, metal, vidrio, fibras cerámicas y láminas de metal.

10. Un método para promover la adhesión de un adhesivo, recubrimiento o película a una superficie cuyo método comprende pretratar la superficie antes de aplicar el adhesivo, recubrimiento o película al aplicar por lo menos un monómero acrilamida N sustituido de acuerdo con la reivindicación 1 a dicha superficie, en donde la superficie es polar y se selecciona del grupo que consiste de partículas de pigmento metálico, metal, vidrio, fibras cerámicas y láminas de metal.

15 11. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la superficie es un sustrato en la forma de un polvo, partículas, una fibra, una película o un objeto tridimensional.

12. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la composición de polímero es de origen acuoso.

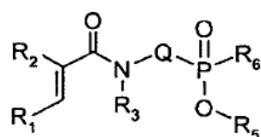
20 13. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la composición de polímero se cura mediante radiación.

14. Un recubrimiento, película o adhesivo formado mediante el método de acuerdo con la reivindicación 9.

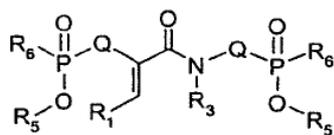
15. Una composición dispersante de pigmento que comprende un polímero formado a partir de por lo menos un monómero acrilamida N sustituido polimerizable que contiene por lo menos un ácido fosfínico o fosfónico o el grupo funcional éster.

25 16. Un dispersante de pigmento de acuerdo con la reivindicación 15 que contiene adicionalmente un pigmento metálico.

17. Un compuesto de las Fórmulas (II), o (IV)



(II)



(IV)

en donde Q es por lo menos un radical de enlace divalente seleccionado del grupo que consiste de uno o más de un alquileo C₁ - C₁₈, arileno C₆ - C₁₂, arileno, y un aralquileo;

en donde el grupo de enlace se sustituye o no se sustituye por uno o más alquilo C₁ - C₄, haloalquilo C₁ - C₄, halógeno, - P(O)(OR₄)(OR₅), - Q' - P(O)(OR₄)(OR₅), - P(O)(OR₄)(R₆), - Q' - P(O)(OR₄)(R₆), hidroxilo o alcoxi C₁ - C₄;

5 o

Q es un alquileo C₂ - C₁₂ interrumpido por uno o más - O - , - S - , - NR₄ - , - O(CO) - , - S(CO) - , - OC(O)O - , - NR₄ - C(O) - O - , - C(O) - o - NR₄(CO) - ;

R₁ y R₂ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

10 R₃ es hidrógeno o alquilo C₁ - C₄, - Q" - P(O)(OR₄)(OR₅) o - Q" - P(O)(OR₄)(R₈); Q' y Q" son iguales o diferentes y son por lo menos un radical divalente seleccionado del grupo que consiste de uno o más de un alquileo C₁ - C₁₈, arileno C₆ - C₁₂, y aralquileo;

en donde el grupo de enlace se sustituye o no se sustituye por uno o más alquilo C₁ - C₄, haloalquilo C₁ - C₄, halógeno, - P(O)(OR₄)(OR₅), - P(O)(OR₄)(R₆), hidroxilo o alcoxi C₁ - C₄;

15 o Q' y Q" son un alquileo C₂ - C₁₂ interrumpido por uno o más - O - , - S - , - NR₄ - , - O(CO) - , - S(CO) - , - OC(O)O - , - NR₄ - C(O) - O - , - C(O) - o - NR₄ (CO) - ;

R₄ y R₅ son independientemente H, alquilo C₁ - C₄ en donde el alquilo C₁ - C₄ es ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido por alquilo C₁ - C₄, arilo C₆ - C₁₂ o halógeno; y

R₆ es ramificado o no ramificado alquilo C₁ - C₈, arilo, aralquilo, se sustituye o no se sustituye por uno o más alquilo C₁ - C₄, haloalquilo C₁ - C₄ o halógeno,

20 con la condición que si el compuesto de la Fórmula (II),

R₆ es hidrógeno.