

29 MAY. 1964

P.- 26170



A 75083 U.S. 257070 IJ (AMS)

296197

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 7 de febrero de 1.964, con el núm. 296.197

en

E S P A Ñ A

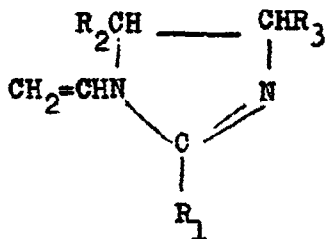
por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR N-VINIL-2-IMIDAZOLINAS"

Este caso trata de N-vinil-2-imidazolinás específicas, como nuevas composiciones de materia. Trata, además, de un método para producir estas N-vinil-2-imidazolinás específicas. Trata, también, de polímeros de las N-vinil-2-imidazolinás específicas anteriormente mencionadas.

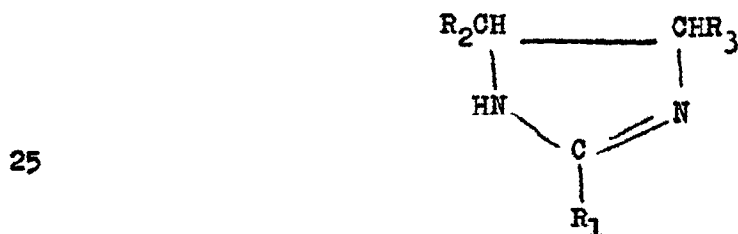
Las N-vinil-2-imidazolinás específicas de la presente invención, pueden ser representadas por la fórmula





en la cual  $R_1$  es alcoholilo, incluso cicloalcoholilo, de hasta -  
18 átomos de carbono, arilo de 6 a 10 átomos de carbono, y -  
aralcoholilo, alcoholilarilalcoholilo y alcoholilarilo de 7 a 20 áto-  
mos de carbono,  $R_2$  y  $R_3$  son, individualmente, hidrógeno o al-  
coholilo de 1 a 17 átomos de carbono y, colectivamente con los  
5 átomos de carbono a los cuales están unidos, forman un anillo  
alifático saturado de 5 a 6 átomos de carbono, el cual puede -  
contener, también, sustituyentes alcoholilo de un total de has-  
ta 8 átomos de carbono adicionales.  $R_1$  puede ser, típicamente,  
10 metilo, etilo, butilo, octilo, otadecilo, fenilo, clorofenilo,  
metoxifenilo, metilfenilo, naftilo, bencilo, fenilbutilo, bu-  
tilfenilbutilo, octilbencilo, butilfenilo, dibutilfenilo y do-  
decilfenilo.  $R_2$  y  $R_3$  pueden representar, individualmente, hidró-  
geno, metilo, etilo, butilo, hexilo, octilo, dodecilo u octade-  
cilo.  $R_2$  y  $R_3$  colectivamente, pueden representar, típicamente,  
15 con los átomos de carbono a los cuales están unidos, anillos -  
pentametilénicos o hexametilénicos, que pueden tener unidos a  
ellos grupos metilo, etilo, butilo, dimetilo o dietilo.

El procedimiento de preparar las N-vinil-2-imidazoli-  
nas de la presente invención, se caracteriza porque se hace -  
20 reaccionar una imidazolina que tiene la fórmula:



en la cual  $R_1$  es alcoholilo, incluido cicloalcoholilo, que tiene  
un máximo de 18 átomos de carbono, arilo que tiene 6 a 10 áto-  
mos de carbono, aralcoholilo que tiene 7 a 20 átomos de carbono,  
30 alcoholilarilalcoholilo que tiene 7 a 20 átomos de carbono.





La vinilación de la 2-imidazolina puede ser llevada a cabo a presiones atmosférica o superiores a la atmosférica, -  
tales como de hasta unos 140 kg. por centímetro cuadrado y de  
acuerdo con técnicas discontinuas o continuas. Puede ser lle-  
5 vada a cabo en presencia o en ausencia de un disolvente, aun-  
que, en general, se prefiere un disolvente, en particular si -  
la vinilación se realiza a presiones superiores a la atmosfé-  
rica. Son disolventes adecuados los que son inertes y orgá -  
nicos, tales como dimetilformamida, n-metilpirrolidinona, -  
10 sulfóxido de dimetilo, isopropanol, tetrahidrofurano, dioxana  
no y similares. Se emplean temperaturas en el margen de apro-  
ximadamente 100°C. hasta aproximadamente 250°C, preferible -  
mente de 130 a 220°C.

El acetileno y la 2-imidazolina se hacen reaccionar en  
15 presencia de un catalizador de vinilación fuertemente básico,  
tal como los metales alcalinos, hidróxidos y alcóxidos. A este  
respecto, son típicos el sodio, el potasio, el metóxido sódico,  
el butóxido sódico, el hidróxido sódico, el etóxido potásico, -  
el metóxido potásico y el hidróxido potásico. Las realizaciones  
20 preferidas incluyen hidróxido potásico, hidróxido sódico, metó-  
xido sódico y metóxido potásico. La vinilación se realiza, pre-  
feriblemente, mediante la introducción de acetileno, preferi -  
blemente en un disolvente, en una 2-imidazolina seleccionada -  
en estado líquido o fundido, o también, más convenientemente,  
25 en un disolvente, hasta que se consuma la vinilación deseada.  
Al concluirse la reacción, se aísla la 1-vinil-2-imidazolina -  
mediante técnicas de destilación, como se hará más evidente -  
en lo que sigue.

Las N-vinil-2-imidazolinas descritas en lo que antecede,  
30 pueden ser homopolimerizadas o copolimerizadas con monóme-

296197



ros polimerizables etilénicamente insaturados.

Son adecuados como comonómeros, los acrilatos de alcohol y de arilo, en los cuales la parte de alcohol o de arilo contiene, preferiblemente, de uno a dieciocho átomos de carbono; metacrilatos de alcohol y de arilo en los que la parte de alcohol o de arilo contiene preferiblemente de uno a dieciocho átomos de carbono; cianuro de vinilideno; acrilonitrilo, metacrilonitrilo; acrilatos y metacrilatos de alcoholaminoalcohol y de dialcoholaminoalcohol; acrilamida y metacrilamida y sus derivados substituídos por N-alcohol; estireno y estireno substituído en el anillo por alcohol, que no contengan más de un total de unos 20 átomos de carbono; alfa-metilestireno; divinilbenceno y divinilbencenos substituídos por alcohol; trivinilbenceno y trivinilbencenos substituídos por alcohol; ésteres vinílicos en los que la parte de carboxilato contiene de 1 a 18 átomos de carbono, incluido el carbono de las funciones carboxilatos; éteres vinilalcohólicos y sulfuros de vinilalcohol en los que la parte de alcohol no contiene más de 18 átomos de carbono y N-vinil lactamas que contienen, preferiblemente, de 6 a 20 átomos de carbono; alcoholvinilsulfonas, en las cuales la parte de alcohol contiene hasta 18 átomos de carbono aproximadamente; N-vinil alcoholeno ureas que contienen de 5 a 12 átomos de carbono; olefinas, tales como isobutileno, butadieno e isopreno; fumaratos de dialcohol, de hasta 24 átomos de carbono; maleatos de dialcohol de hasta 24 átomos de carbono; e itaconatos de dialcohol de hasta 24 átomos de carbono y vinilpiridinas. En los monómeros anteriores, los grupos alcohol pueden exhibir cualquier configuración espacial posible, tal como normal, iso o terciario. Estos grupos alcohol pueden ser acíclicos o cíclicos, incluso cíclico substituído por alcohol, en tanto que el -



contenido total de carbono se ajuste a la cantidad definida.

En los estirenos substituidos en el anillo, los substituyentes pueden ocupar cualquier posición o posiciones posibles en el anillo y, cuando los substituyentes son grupos alcohilo, pueden tener cualquier configuración espacial posible.

Típicos de los monómeros anteriores que pueden ser empleados, son el acrilato de metilo, acrilato de isopropilo, acrilato de ciclopentilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, acrilato de dodecilo, acrilato de octadecilo, metacrilato de metilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de undecilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de vinilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de metoxi, etoxietilo, metacrilato de t-butil aminoetilo, acrilato de t-dodecilaminoetilo, metacrilato de octadecilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cianuro de vinilideno, N,N-dibutil acrilamida, acrilamida, N-metilacrilamida, N-t-octilacrilamida, estireno, para-butil estireno, para-octilestireno, orto-cloroestireno, orto-para-dipropilestireno, para-cianoestireno, orto-metil-para-decilestireno, 1,4-divinilbenceno, trivinilbenceno simétrico, formamidoetilo, éter vinílico, éter butanamidodecil vinílico, éter acetamidooctadecil vinílico, éter ureidoetil vinílico, sulfuro de butil vinilo, sulfuro de octil vinilo, sulfuro de octadecil vinilo, sulfuro de hidroxietil vinilo, sulfuro de dimetilaminoetilvinilo, sulfuro de dietilaminodecil vinilo, sulfuro de morfolino pentil vinilo, sulfuro de pirrolidiniloctil vinilo, sulfuro de piperidinodecil vinilo, N-vinil-2-pirrolidinona, N-vinil-5-metil-2-pirrolidinona, N-vinil-4,4-dimetil-2-pirrolidinona, N-vinil-4-butyl-5-octil-2-pirrolidinona, N-vinil-6-metil-2-piperidona, N-vinil-6-octil-2-piperidona, N-vinil-2,2,6,6-tetrame-

296197



29

til-4-piperidona, N-vinil-2-oxohexametilenimina, N-vinil-5,5-dimetil-2-oxohexametilenimina, N-vinil-4-butyl-5-octil-2-oxohexametilenimina, metil vinil sulfona, isobutil vinil sulfona, ter-octil vinil sulfona, dodecil vinil sulfona, octadecinil -  
5 vinil sulfona, divinil sulfona, N-vinil-etilenourea, N-viniltrimetilenourea, N-vinil-1,2-propilenourea, N-vinil-butilenourea, N-vinil-N'-dibutilaminododeciletilenourea, butadieno, isopreno, N-vinilcarbazol, acetato de vinilo, estearato de vinilo, maleato de dimetilo, maleato de dioctilo, itaconato de dimetilo, itaconato de cibutilo, itaconato de dihexilo, fumarato de dimetilo, -  
10 fumarato de dietilo, fumarato de dioctilo, fumarato de dibutilo, fumarato de didodecilo, maleato de dibutilo, maleato de dihexilo, maleato de didecilo, itaconato de dietilo, itaconato de dioctilo, itaconato de didodecilo y 2-vinil-5-metil-piridina.

15 Se sobreentiende que, en muchos casos, se preferirá combinar más de uno de los comonomeros arriba indicados, con las imidazolinias específicas de esta invención, como, por ejemplo, - metacrilato de metilo y estireno, con el fin de conseguir diversas modificaciones y propiedades del producto considerado.

20 La polimerización puede ser realizada en masa cuando los monómeros son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión, - en solución o en suspensión o emulsión. En la polimerización en masa y en solución se prefiere utilizar uno o más de los iniciadores a base de peróxidos o azocompuestos, los cuales actúan como  
25 catalizadores de radicales libres y son eficaces entre 30°C y - 150°C. Estas pueden ser empleadas en cantidades de 0,01 a 10% o más en peso, preferiblemente de 0,01 a 1% en peso. Iniciadores típicos incluyen peróxido de benzoilo, peróxido de t-butilo, - peróxido de acetilo, peróxido de caprilo, hidroperóxido de t-butilo,  
30 hidroperóxido de cumeno, perbenzoato de t-butilo, peróxido de



metiletilcetona, azodiisobutironitrilo, azodiisobutirato, azodiisobutirato de dimetilo, de dietilo o de dibutilo, azobis (alfa, beta-dimetilvaleronitrilo), azobis (alfa-metilbutironitrilo), azobis (alfa-metilvaleronitrilo), azobis-alfa-metilvalerato de dimetilo o de dietilo, y similares.

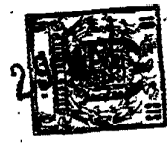
En combinaci3n con un hidroper3xido, es conveniente, pero no absolutamente esencial, suministrar un activador. Su efecto parece proporcionar, por lo menos en parte, radicales libres a temperaturas algo m3s bajas que las que son eficaces para la formaci3n de radicales libres a partir de hidroper3xidos en ausencia de tal activador.

Especialmente eficaces como activadores son los compuestos de amonio cuaternario. Compuestos t3picos de esta clase, son el cloruro de bencil-trimetilamonio, bromuro de dibencildimetilamonio, cloruro de butildimetilbencilamonio, cloruro de octiltrimetilamonio, cloruro de dodecildimetilbencilamonio, cloruro de nonilbenciltrimetilamonio, cloruro de dodecildimetilbencilamonio, cloruro de didodecenildimetilamonio, cloruro de bencildimetildodecenilamonio, cloruro de octilfenoxietildimetilbencilamonio, cloruro de diisobutilfenoxietoxietildimetilbencilamonio, cloruro de octilpiridinio, cloruro de N-octil-N-metil morfolinio, o sales bis-cuaternarias, tales como las que tienen nit3genos cuaternarios unidos a un grupo alcoholeno, a un grupo 3ter, o a un grupo que contenga la funci3n amida.

La cantidad de activador es proporcional a la cantidad de hidroper3xido. Generalmente, la proporci3n de compuesto de amonio cuaternario ser3 de 4 a 40% del peso del hidroper3xido.

La polimerizaci3n en soluci3n puede ser realizada

223407



en agua, benceno, tolueno, xileno, naftas disolventes, dioxano, diisobutilcetona, acetonitrilo, dimetilformamida, alcohol ter-butílico y similares, dependiendo de las solubilidades de los monómeros que se desean utilizar.

5           La polimerización en emulsión es particularmente eficaz con los miembros de las vinilimidazolinas objeto de dicha polimerización, que tienen bajas solubilidades en agua. Se pueden utilizar para formar los emulsificantes catiónicos o no iónicos para la emulsión, tales como el cloruro de dodecildimetilbencilamonio, cloruro de dodecibenciltrimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, alcoholfenoxipolieteroxietanoles que tengan grupos alcohol de unos 7 a 18 átomos de carbono y de 6 a 60 o más unidades de oxietileno, tales como heptilfenoxipolieteroxietanoles, octilfenoxipolieteroxietanoles, metiloctilfenoxipolieteroxietanoles, nonilfenoxipolieteroxietanoles, dodecilfenoxipolieteroxietanoles, y similares; los derivados polieteroxietanólicos de alcohol fenoles unidos a grupos metileno; los agentes que contienen azufre, tales como los que se preparan por condensación de 6 a 60 o más moles de óxido de etileno con nonil-, dodecil-, tetradecil-, 20 t-dodecil-mercaptanos y similares, o con alcoholtiofenoles que tengan grupos alcohol de 6 a 15 átomos de carbono; derivados de óxido de etileno de ácidos carboxílicos de cadena larga, tales como láurico, mirístico, palmítico, oléico y similares, o mezclas de ácidos, tales como los que se encuentran en el tallol, que 25 contienen de 6 a 60 unidades de oxietileno por molécula; condensados análogos de óxido de etileno de alcoholes de cadena larga, tales como alcoholes octílico, decílico, laurílico o cetílico, derivados de óxido de etileno de compuestos polihidroxiados esterificados o esterificados que tengan una cadena hidrocarbonada 30 hidrófoba, tales como monoestearato de sorbitán, que contengan de

230197



6 a 60 unidades de oxietileno, etc; también condensados de -  
óxido de etileno de aminas de cadena recta o de cadena rami-  
ficada, tales como dodecilamina, hexadecilamina y octadecila-  
mina, que contienen de 6 a 60 grupos de oxietileno, copolíme-  
ros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno que -  
comprenden una sección de óxido de propileno hidrófoba combi-  
nada con una o más secciones de óxido de etileno hidrófilas.

En el caso de la polimerización en emulsión espe-  
cialmente, es extremadamente eficaz un sistema catalítico re-  
dox. Este incluye el uso de un peróxido orgánico, tal como -  
peróxido de benzoilo, peróxido de acetilo, peróxido de capri-  
lo y similares, o un peróxido inorgánico, tal como peróxido -  
de hidrógeno, persulfato amónico, persulfato sódico, persulfa-  
to potásico o similares. El catalizador peroxídico está efec-  
tivamente copulado con un agente reductor, tal como un sulfi-  
to, bisulfito, metasulfito o hidrosulfito de amonio, sodio, -  
potasio o similares.

La polimerización puede ser iniciada también por  
irradiación de alta energía. Las fuentes adecuadas de irradia-  
ción de alta energía son materiales radioactivos y aceleradores  
de electrones. Utilizables como materiales radioactivos que -  
suministran rayos gamma son los isótopos irradiados, tales -  
como  $\text{Co}^{60}$ , productos de fisión, tales como  $\text{Cs}^{137}$ , aditamentos-  
de los reaccionantes de la fisión, tales como xenón radioactivo  
y similares. Una fuente de  $\text{Co}^{60}$  es particularmente eficaz. -  
Utilizables como materiales radioactivos que suministran ra-  
yos beta son el  $\text{Sr}^{90}$  y similares. Valiosos como aceleradores -  
de electrones que suministran rayos beta, son el generador de  
Van de Graaff, el transformador resonante, y similares. Se em-  
plean dosis en el margen de 10000 a 10.000.000 de REPs, pre-



feriblemente de 500.000 a 2.000.000 de REPs. Un REP. es equivalente a la ionización producida por la absorción de 93 ergios de energía por gramo de substancia irradiada. El "REP" -  
5 representa el "equivalente físico del roentgen" y es una unidad de intensidad y de tiempo.

Los comonomeros preferidos incluyen metacrilato de metilo, acrilonitrilo, acrilato de etilo, acrilamida, estireno, fumarato de dietilo y acetato de vinilo.

Los copolímeros de la presente invención son utilizables como agentes espesantes para las mezclas de agua y almidón que han de ser aplicadas al papel o a las telas. Son utilizables como aditivos para la gasolina, en la cual son eficaces estabilizadores para evitar la formación de gomas y exhiben, también, una valiosa actividad anticorrosiva. Los presentes copolímeros son utilizables como aditivos para aceites, en particular como agentes para rebajar el punto de fluidez, -  
15 agentes mejoradores de la viscosidad y agentes anticorrosivos, agentes para evitar el desgaste y agentes dispersantes de lodos. Muchos de los copolímeros presentes son utilizables para la preparación de fibras que exhiben una excelente adsorción -  
20 de colorantes ácidos. Los copolímeros de la presente invención pueden ser utilizados, también, en formulaciones de recubrimiento para obtener recubrimientos transparentes, adherentes y tenaces, con una buena estabilidad del color a las temperaturas de curado. Algunos copolímeros son también eficaces como  
25 aglomerantes para suelos y como agentes abrillantadores para el cuero. Los copolímeros pueden ser, frecuentemente, extruñidos, moldeados o colados en cualquier forma deseada para obtener señales, ornamentos y estructuras arquitectónicas.

30 Los copolímeros de la presente invención pueden ser

296197



preparados en una amplia gama de porcentajes de unidades moleculares. Las valiosas propiedades descritas en lo que antecede, se observan cuando se emplean cantidades de las imidazolininas específicas de esta invención, tan pequeñas como de 0,5% en peso. En general, es preferible utilizar aproximadamente un 2% o más de este monómero. Como límite superior, se emplea, preferiblemente, alrededor de un 50% de monómero de imadazolina.

Los homopolímeros de la presente invención varían de características desde aceites viscosos hasta sólidos de elevado punto de fusión, dependiendo de las características estructurales del monómero y del grado de polimerización. Los miembros inferiores de la serie de N-vinil-2-imidazolininas, en los cuales el total de  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  no exceda de 3 átomos de carbono, proporciona homopolímeros solubles en agua que son utilizables como inhibidores de la corrosión en los baños de ataque químico por ácidos, como auxiliares del teñido y en el tratamiento de papel y telas y similares. Los miembros superiores muestran una excelente solubilidad en los aceites lubricantes, a los cuales les comunican propiedades estabilizantes. Las sales ácidas de los homopolímeros son agentes espesantes útiles cuando se utilizan en combinación con látex poliméricos.

Las vinilimidazolininas de la presente invención, así como sus polímeros, pueden ser más completamente entendidas a partir de los siguientes ejemplos que se ofrecen a título de ilustración y no a título de limitación. En toda la descripción se utilizan partes en peso.

30

296197



Ejemplo 1.

Se prepara una mezcla de 120 partes de etilenodiamina, 82 partes de acetonitrilo y 1 parte de tioacetamida, y se calienta bajo un condensador de reflujo. A los 82°C se inicia el desprendimiento de amoníaco. La temperatura se aumenta gradualmente, siendo a lo largo de la mayor parte de la reacción de 94 a 117°C. Una parte de la tioacetamida se añade cuando la reacción se hace más lenta. La temperatura se eleva entonces, hasta unos 153°C, en cuyo momento substancialmente se desprende una cantidad teórica de amoníaco. El producto se enfría y se recrystaliza en acetato de etilo, para obtener 143 partes de 2-metil-2-imidazolina, de punto de fusión 102° a 104°C, y equivalente de neutralización 85,2.

Ejemplo 2

Se prepara una mezcla de 1030 partes de benzonitrilo, 604 partes de etilenodiamina y 8 partes de tioacetamida. La mezcla se calienta bajo un condensador de reflujo, desprendiéndose amoníaco a unos 55°C. La temperatura se eleva gradualmente, alcanzado al final los 200°C. El desprendimiento de amoníaco cesa prácticamente, y la mezcla de reacción se enfría para dar 1455 partes de 2-fenil-2-imidazolina cruda. Cuando se recrystaliza en acetato de etilo, los cristales funden a 99,5° - 101,5°C, y tienen un equivalente de neutralización de 146,3.

De una manera similar, se calientan 530 partes de estearonitrilo, 20 partes de etilenodiamina y 1 parte de tioacetamida. Al hacerse más lenta la reacción, se añade una parte adicional de tioacetamida. Se necesitan un total de aproximadamente 4 partes adicionales de tioacetamida, antes de que

296197



la reacción sea completa. Se alcanza una temperatura final -  
de 265°C. El producto se cristaliza en hexano para dar 482 -  
partes de 2-heptadecil-2-imidazolina, que funde a unos 91°C.  
y que tiene un equivalente de neutralización de 310 aproxima-  
damente.

### Ejemplo 3.

Se cargan 621 partes de 2-fenil-2-imidazolina a un -  
reactor equipado con un termómetro, un agitador, un tubo de  
dispersión de gas y un condensador. Se añade hidróxido potá-  
sico en escamas (24 partes) y se calienta la mezcla bajo una  
atmósfera de nitrógeno. Cuando la temperatura alcanza los -  
67°C, se inicia la circulación de acetileno. La absorción -  
de gas empieza a unos 110°C. La temperatura se regula a 138-  
158°C, continuando la absorción de gas durante seis horas. -  
La mezcla de reacción gana 80 partes en peso. El reactor se  
dispone para destilación por evaporación súbita bajo presión  
reducida. Una mezcla de material de partida y productos (601  
partes) se acumula en el colector a una temperatura de cabe-  
za inferior a los 130°C (0,2 mm) y a una temperatura de cola  
inferior a los 165°C. En el reactor queda un residuo (77,5 -  
partes). El fraccionamiento del destilado evaporado súbita -  
mente, proporciona 522 partes de 2-fenil-1-vinil-2-imidazoli-  
na, de punto de ebullición 90°C (0,15 mm). El producto crista-  
liza por enfriamiento. Por redestilación se obtiene el produc-  
to purificado, de punto de fusión 60-62,5°C.

Análisis calculado para  $C_{11}H_{12}N_2$ : C = 76,7%; H = 7,0%; N = 16,3%

Encontrado: C = 77,0%; H = 7,2%; N = 16,4%

Equivalente de neutralización = 172,2;

Equivalente de neutralización = 172,5.

**296197**



29

Por tratamiento de los residuos procedentes de la destilación por evaporación súbita y del fraccionamiento con agua (250 partes) y éter (900 partes), eliminación de la fase acuosa y evaporación del disolvente orgánico, se recogen 102 partes de material de partida.

De una manera similar, la 2-p-tolil-2-imidazolina proporciona la 2-p-tolil-1-vinil-2-imidazolina, la 2-p-metoxifenil-2-imidazolina da la 2-p-metoxifenil-1-vinil-2-imidazolina, la 2-m-clorofenil-2-imidazolina da la 2-m-clorofenil-1-vinil-2-imidazolina y la 2-alfa-naftil-2-imidazolina da la 2-alfa-naftil-1-vinil-2-imidazolina.

Ejemplo 4.

En el reactor descrito en el Ejemplo 1, se cargan 748 partes de 2-metil-2-imidazolina y 50 partes de hidróxido potásico. La mezcla de reacción se calienta hasta 100°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Se inicia la circulación de acetileno y empieza la absorción de gas. Se continúa la introducción de acetileno durante 5,5 horas a 120-150°C. Se observa una ganancia de peso de 209 partes, que corresponde a una conversión del 90% del material de partida en 2-metil-1-vinil-2-imidazolina. Por destilación por evaporación súbita, se obtienen 785 partes de destilado y 211 partes de residuo. Por enfriamiento hasta la temperatura ambiente, cristalizan en el destilado 37,5 partes de material de partida, que es separado por filtración. El fraccionamiento cuidadoso del filtrado proporciona el producto purificado, 700 partes, de punto de ebullición 74°C. (13 mm),  $n_D^{25} = 1,5300$ .

Análisis calculado para  $C_6H_{10}N_2$ : C = 65,4%; H = 9,2%; N = 25,4%.

Encontrado: C = 65,7%; H = 9,9%; N = 24,7%.

Equivalentes de neutralización = 110;

Equivalentes de neutralización = 110.

203187

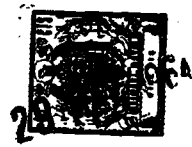


El residuo del fraccionamiento (20 partes) cristaliza -  
por enfriamiento, encontrándose que es material de partida -  
virtualmente puro. Por tratamiento con agua del residuo de -  
la destilación por evaporación súbita, y extracción continua  
5 con éter, se pueden recoger cantidades adicionales de material  
de partida (100 partes) y de producto (50 partes).

De una manera similar, la 2-etil-2-imidazolina propor-  
ciona la 2-etil-1-vinil-2-imidazolina, la 2-hexil-2-imidazoli-  
na proporciona la 2-hexil-1-vinil-2-imidazolina, la 2-heptade-  
10 cil-2-imidazolina proporciona la 2-heptadecil-1-vinil-2-imida-  
zolina, la 2-octil-2-imidazolina proporciona la 2-octil-1-vinil-  
2-imidazolina, la 2-bencil-2-imidazolina proporciona la 2-bencil-  
1-vinil-2-imidazolina y la 2-ciclohexenil-2-imidazolina propor-  
ciona la 2-ciclohexenil-1-vinil-2-imidazolina.

#### Ejemplo 5.

En un reactor agitado magnéticamente se carga una so-  
lución de 2-fenil-2-imidazolina (29 partes) y metilato sódico -  
(1 parte) en alcohol isopropílico (100 partes en volumen). El -  
reactor se cierra herméticamente, se enjuaga con nitrógeno y -  
20 con acetileno a 14 kg/cm<sup>2</sup>. manométricos. Seguidamente, se pone  
la mezcla a presión con acetileno a 0,35 kg/cm<sup>2</sup>. manométricos y  
se calienta iniciándose la agitación. La temperatura se deja su-  
bir hasta 145-160°C, en cuyo margen se observa una rápida absor-  
ción de acetileno. De cuando en cuando se aumenta la presión -  
25 hasta 35 kg/cm<sup>2</sup>. manométricos desde el suministro del compresor.  
En el curso de 4,7 horas, tiene lugar una absorción del 70% de -  
acetileno total. Durante las siguientes 7 horas se absorbe el -  
30 30% restante del gas. Se enfría el reactor, se evacúa el gas re-  
manente, y se descarga el contenido de reaccionante líquido. Se



observa una ganancia de peso de 20 partes. Seguidamente, se -  
somete la mezcla de reacción a destilación por evaporación -  
súbita, obteniéndose como cabeza éter vinil isopropílico (84-  
partes). Se obtienen 20,6 partes de producto en el margen de  
5 60 a 118°C. (0,25 mm.), observándose, también, el residuo de  
16 partes. Repitiendo el fraccionamiento se obtiene el produc-  
to puro, 2-fenil-1-vinil-2-imidazolina, de punto de ebullición  
102°C (0,2 mm). El producto cristaliza por enfriamiento y tiene  
un punto de fusión de 60,5 a 63°C.

10

Ejemplo 6

En el reactor descrito en el Ejemplo 3 se carga una -  
solución de 2-metil-2-imidazolina (49 partes) y metilato sódico  
(3,2 partes) en alcohol isopropílico (100 partes en volumen). La  
15 reacción con acetileno se realiza a 143-160°C a una presión de -  
14 a 35 kg/cm<sup>2</sup>. manométricos, en el curso de 3 horas. El reactor  
se enfría y se evacúa, encontrándose que la ganancia de peso es  
de 5,7 partes. La destilación por evaporación súbita proporcio-  
na 113 partes de éter isopropil vinílico y 48,3 partes de pro -  
ducto crudo, 2-metil-1-vinil-2-imidazolina, de punto de ebullici-  
20 ción 55-70°C (0,5 mm). En el matraz de destilación queda un re -  
siduo de 10,6 partes. En el colector de destilación queda un ma-  
terial sólido (7,1 partes) que se identifica como material de -  
partida, 2-metil-2-imidazolina, por su punto de fusión de 94 a -  
25 95°C. El fraccionamiento del producto crudo proporciona el ma -  
terial puro (20,3 partes), de punto de ebullición 47°C. (0,3 mm),  
 $n_D^{25} = 1,5299$ .

Ejemplo 7

Se mezclan y se calientan a reflujo, 105 partes de -  
30 benzonitrilo, 61 partes de etilendiamina (material de 99% de -  
245197



pureza) y 0,5 partes de tioacetamida. El desprendimiento de gas empieza a los 78°C, volviéndose la mezcla de color verde claro, y dejándose ascender la temperatura hasta 196°C en el curso de 8 horas. Se observa una pérdida de peso de 14,1 partes, en cuyo momento cesa el desprendimiento de gas. A la mezcla de reacción se añade hidróxido potásico (5,6 partes) y se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción a 136-153°C, mientras se hace pasar acetileno por la mezcla agitada. La absorción de acetileno cesa al cabo de 6 horas, observándose una ganancia de peso de 31,6 partes. La mezcla se vierta en 50 partes de agua y 150 partes de éter, se separa la capa acuosa y se vuelve a lavar con agua la capa orgánica. Las capas acuosas combinadas se vuelven a lavar con éter, y las capas etéreas combinadas se evaporan para eliminar el disolvente. El residuo crudo (165 partes) se destila bajo presión reducida para dar 2-fenil-1-vinil-2-imidazolina, en una conversión del 60% basada en el benzonitrilo que había sido cargado inicialmente. Del residuo se recupera 2-fenil-2-imidazolina para reciclo.

#### Ejemplo 8.

Se calientan bajo un condensador eficaz enfriado con agua helada, y con agitación, 61,5 partes de acetonitrilo, 90 partes de etilenodiamina y 1 parte de tioacetamida. El desprendimiento de gas empieza cuando la temperatura del recipiente de reacción alcanza los 68°C. Al cabo de 3 horas la temperatura del recipiente de reacción ha alcanzado los 99°C, y se añade 1 parte de tioacetamida. Se continúa el reflujo hasta que cesa el desprendimiento de gas y la temperatura ha ascendido hasta 130°C. Esta etapa requiere 5 horas. La valoración del gas desprendido muestra que en el curso de la reacción se ha perdido una canti-



dad de base equivalente a 23,5 partes de  $\text{NH}_3$ . Se dispone -  
la mezcla de reacción para su destilación bajo presión redu-  
cida, y el contenido del recipiente de reacción se somete a -  
rectificación hasta una temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . (25 mm). Por -  
5 enfriamiento, la masa de reacción entera se vuelve cristali-  
na. El reactor está equipado con un tubo de dispersión de gas,  
y se añade hidróxido potásico (8,4 partes). Se inicia la agi-  
tación a los  $98^\circ\text{C}$ , cuando una parte principal de la mezcla del  
reactor se vuelve líquida. La circulación de acetileno se inicia  
10 a los  $150^\circ\text{C}$ , haciéndose pasar el gas por la mezcla de reacción  
durante 4 horas, mientras se mantiene la temperatura en el már-  
gen de  $149-169^\circ\text{C}$ . Se observa una ganancia de peso de 36,3 par-  
tes. Se añade agua (10 partes) con agitación. No hay separa-  
ción de la capa de agua. Se añade, gota a gota, con agitación  
15 y a una temperatura de  $1^\circ\text{C}$ , ácido sulfúrico concentrado (7,4  
partes). Se observa que algo de sólido se dispersa por toda -  
la mezcla de reacción. Se recoge por filtración y el filtrado  
(156,5 partes) se destila por evaporación súbita bajo presión  
reducida. El fraccionamiento del destilado proporciona 2-metil-  
20 1-vinil-2-imidazolina en una conversión del 75% basada en el -  
acetonitrilo que había sido cargado. Del residuo se obtiene 2-  
metil-imidazolina que se recicla para una operación subsiguien-  
te.

Las N-vinil-2-imidazolininas de esta invención son fun-  
25 gicidas útiles. Son particularmente eficaces contra el *Stem -*  
*phylium sarcinaeforme*, *Alternaria solani* y *Monilinia fructicola*,  
cuando se aplican de acuerdo con técnicas normalizadas. Las can-  
tidades eficaces están comprendidas en un margen de 5 a 100 -  
p.p.m., preferiblemente de 10 a 50 p.p.m.

30

3197



Ejemplo 9.

Se prepara una mezcla de 10 partes de 2-fenil-1-vinil-2-imidazolina, 10 partes de metacrilato de metilo y 0,02 partes de azodiisobutironitrilo. Se calienta a 70°C. durante 17 horas. Se obtiene un polímero transparente y de color amarillo claro. Se disuelve en acetona y se precipita en hexano. Se obtienen 12 partes de un sólido polimérico blanco, soluble en ácido clorhídrico diluido. Por disolución en ácido valorado y por valoración por retroceso, se obtiene para el polímero un equivalente de neutralización de 453.

Ejemplo 10.

De la misma manera, se obtienen a partir de 10 partes de 2-metil-1-vinil-2-imidazolina, 10 partes de metacrilato de metilo y 0,02 de azodiisobutironitrilo, 14,5 partes de un polímero sólido incoloro, que tiene un equivalente de neutralización de 305.

Ejemplo 11.

Se prepara una mezcla de 12 partes de metacrilato de metilo, 7 partes de acrilato de etilo, 1 parte de 2-metil-1-vinil-2-imidazolina y 13,3 partes de tolueno. Se calienta bajo un condensador de reflujo a 80°C con una circulación lenta de nitrógeno por la superficie. A 80°C. se añaden 0,04 partes de azodiisobutironitrilo, y la reacción se mantiene a esta temperatura. A las 2, 4 y 6 horas se añade una cantidad adicional de 0,02 partes de azodiisobutironitrilo. Al cabo de las 4 horas, se añaden 16,66 partes de tolueno. Después de 8 horas se obtiene una solución viscosa de polímero, adecuada para uso en recubrimientos protectores y decorativos.



29

Cuando se precipita el polímero en hexano, se obtienen 19,2 partes de polímero sólido, que tiene un equivalente de neutralización de aproximadamente 2500 y que contiene por análisis, 60,4% C, 8,1% H y 1,2% N.

Ejemplo 12.

De una manera similar, se obtienen a partir de 1 parte de 2-fenil-1-vinil-2-imidazolina, 12 partes de metacrilato de metilo y 7 partes de acrilato de etilo, 17 partes de un polímero sólido que contenía, por análisis, 61,1% C, 8,3% H y 0,77% N. Se pueden utilizar soluciones del polímero en disolventes comunes, tales como tolueno, butanol, metiletilcetona, acetato de celosolve y similares, para depositar películas transparentes e incoloras, que muestran un oscurecimiento muy pequeño incluso después de un drástico exceso de curado. Las películas muestran, también, una desusada adherencia por secado al aire, en comparación con películas similares preparadas a partir de metacrilato de metilo y acrilato de etilo solos, en estas proporciones.

Ejemplo 13.

A 10 partes de 2-metil-1-vinil-2-imidazolina se añaden 0,05 partes de azodiisobutironitrilo. La mezcla se calienta a 60°C. durante 3 días, bajo nitrógeno. La mezcla se vuelve muy espesa. Se añade hexano y precipita polímero sólido. Después de secado, se obtienen 4,6 partes de este polímero, que tiene un peso molecular de 1100 aproximadamente. Es soluble en agua y tiene un equivalente de neutralización de 120, aproximadamente.



Ejemplo 14.

Se calienta bajo nitrógeno, durante 23 horas, una mezcla -  
de 20 partes de 2-fenil-1-vinil-2-imidazolina, 20 partes de -  
metacrilato de metilo y 0,04 partes de peróxido de benzofilo.

5 La mezcla polímero muy espesa se disuelve en 160 partes de ace-  
tona y se añade la solución a 1400 partes de éter dietílico. -  
El polímero blanco que precipita, tiene un equivalente de neu-  
tralización de 446, que corresponde exactamente con el polí-  
mero del Ejemplo 9, en el cual se utiliza como iniciador azodii-  
sobutironitrilo.

10

Quando se neutraliza exactamente el polímero con ácidos  
minerales, tales como ácidos clorhídrico, sulfúrico y fosfóri-  
co, se obtiene una solución viscosa que es utilizable como es-  
pesante para la aplicación de soluciones colorantes para teji-  
dos textiles.

15

Ejemplo 15.

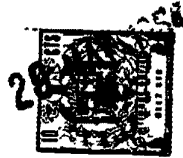
A 193 partes de agua desionizada y recientemente hervi-  
da, que se mantienen bajo una corriente de nitrógeno, se añaden  
8 partes del octilfenoxipolietoxietanol, de peso molecular -  
2000, y 0,25 partes de sodio sulfosuccinato de dioctilo. A la  
solución se añade, con agitación, una mezcla de 95 partes de -  
metacrilato de metilo y 5 partes de 2-metil-1-vinil-2-imidazo-  
lina. Cuando la mezcla está bien emulsificada, se añaden 0,5 par-  
tes de hidroperóxido de diisopropilbenceno y 0,2 partes de for-  
maldehído sulfoxilato sódico. La reacción se calienta hasta -  
unos 60°C, y, seguidamente, se deja enfriar y se deja en reposo  
durante la noche. Se elimina una pequeña cantidad de coágulo.  
Se encuentra que la emulsión remanente contiene 91 partes de -  
polímero. Por valoración se encuentra que el 96% de la 2-metil-

20

25

30

296197



-1-vinil-2-imidazolina ha entrado en copolimerización. Se encuentra que el látex de polímero proporciona una película coherente y transparente, por secado, que es un recubrimiento protector de utilidad.

5

Ejemplo 16.

Se calienta bajo nitrógeno durante 23 horas a 70°C. una solución de 20 partes de estireno, 20 partes de 2-fenil-1-vinil-2-imidazolina y 0,2 partes de azodiisobutironitrilo. El producto se disuelve en benceno, se reprecipita en nafta de petróleo y se lava con éter dietílico. El polímero quebra-  
10 dizo e incoloro, tiene un equivalente de neutralización de - 1260 aproximadamente, lo que indica un alto grado de incorporación de la molécula básica. Este polímero, y polímeros similares, puede ser preparado en forma de objetos de estructura celular, que pueden ser teñidos rápida y permanentemente con colorantes ácidos.

15

Ejemplo 17.

Se calienta en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 70°C, durante 4 días, una mezcla de 20 partes de acetato de vinilo, 20 partes de 2-fenil-1-vinil-2-imidazolina y 0,2 partes de azodiisobutironitrilo. La mezcla resultante se disuelve en 160 partes de acetona y el polímero se reprecipita por adición de esta solución a 1250 partes de éter dietílico. El polímero sólido, de color tostado claro, tiene un equivalente de neutralización de 440 aproximadamente, lo que indica que unas 39 partes de la imidazolina se han combinado en el polímero con 61 partes de acetato de vinilo.

20

25

Ejemplo 18.

Se prepara una mezcla de 20 partes de fumarato de -

30



diétilo, 2,0 partes de 2-fenil-1-vinil-2-imidazolina y 0,2 partes de azodiisobutironitrilo. La mezcla se calienta - durante 23 horas a 70°C. en una atmósfera de nitrógeno. - La polimerización es muy rápida. El polímero duro se purifica por disolución en benceno y reprecipitación en nafta. El sólido prácticamente incoloro, 28 partes, tiene un equivalente de neutralización de 560, aproximadamente.

#### Ejemplo 19.

Se prepara una mezcla de 18 partes de acrilonitrilo, 2 partes de 2-etil-1-vinil-2-imidazolina y 0,02 partes de azodiisobutironitrilo. La mezcla se calienta bajo nitrógeno durante 24 horas a 70°C. El sólido polimérico resultante es soluble en dimetilformamida y puede ser hilado en forma de fibras de la manera acostumbrada.

#### Ejemplo 20.

Se prepara una mezcla de 18 partes de acrilamida, 3 partes de 2-metil-1-vinil-2-imidazolina y 0,02 partes de azodiisobutironitrilo. La mezcla se calienta a 60°C. durante 24 horas. El producto se separa por filtración, y se lava con dicloruro de etileno caliente. Se seca para obtener un polímero sólido, con un equivalente de neutralización de 730.

#### Ejemplo 21.

Se prepara una mezcla de 20 partes de 2-heptadecil-1-vinil-2-imidazolina y 0,02 partes de azodiisobutironitrilo. La mezcla se calienta a 60°C. durante 3 días. El polímero resultante es un aceite céreo y viscoso. Es soluble en aceites lubricantes y en aceites para calefacción, y actúa dispersan-

296197



do los lodos perjudiciales y protegiendo las partes metálicas contra la corrosión.

Ejemplo 22.

Se prepara una mezcla de 15 partes de metacrilato de acetilo y 5 partes de 2-dodecil-4-metil-1-vinil-2-imidazolina. Se añaden 0,02 partes de azodiisobutironitrilo y se calienta la mezcla durante 24 horas a 70°C. El aceite viscoso que se obtiene como resultado, es utilizable como aditivo para aceites lubricantes y para aceites de calefacción.

Polímeros similares se preparan de esta manera, substituyendo la 2-dodecil-2-metil-1-vinil-2-imidazolina por la 2-heptadecenil-1-vinil-2-imidazolina, por la 2-dodecilfenil-1-vinil-2-imidazolina y por la 2-naftil-1-vinil-2-imidazolina, respectivamente. Todos estos polímeros muestran actividad dispersante en los aceites para hornos.

Ejemplo 23.

Se prepara una mezcla de 15 partes de acrilato de etilo, 5 partes de 2-metil-1-vinil-2-imidazolina y 0,01 partes de azodiisobutironitrilo. La mezcla se calienta a 70°C. durante 8 horas. El polímero sólido se disuelve en tolueno. La solución en tolueno proporciona películas adherentes, algo lisas, transparentes, que forman una excelente superficie protectora para los metales.

Cuando se substituye en la preparación anterior, el acrilato de etilo por cantidades equivalentes de acrilato de isobutilo o de acrilato de butilo secundario, se obtienen películas relativamente duras que proporcionan unos excelentes recubrimientos protectores.



Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 8 de Febrero de 1.963, - bajo el número 257.070, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

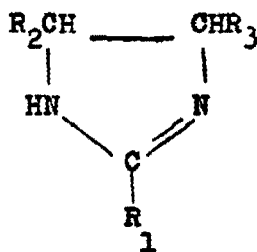
#### N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1. Un procedimiento para preparar N-vinil-2-imidazolininas, caracterizado por hacer reaccionar una imidazolinina - que tiene la fórmula

15



20

en que  $R_1$  es alcoholo, incluido cicloalcoholo, que tiene un máximo de 18 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, aralcoholo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, alcoholarilalcoholo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o alcoholarilarilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, y cada uno de los  $R_2$  y  $R_3$  son hidrógeno o alcoholos que tiene de 1 a 17 átomos de carbono, y colectivamente con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo alifático saturado de 5 ó 6 átomos de carbono que puede contener también sustituyentes alcoholo que tienen un total de hasta 8 átomos -

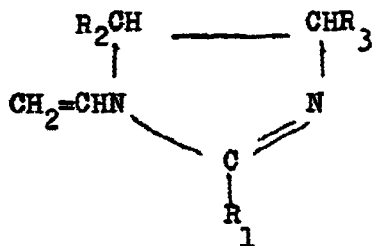
25

30



de carbono adicionales, con acetileno en presencia de un catalizador de vinilización fuertemente básico y a temperaturas en el margen de aproximadamente 100°C, a aproximadamente 250°C, formando así una N-vinil-2-imidazolina que tiene la fórmula

5



10

en donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son como se han definido anteriormente.

2. Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por el hecho de que la reacción es efectuada a una presión igual o superior a la atmosférica.

15

3. Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2 caracterizado por el hecho de que la reacción es efectuada por medio de técnicas discontinuas o continuas.

4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3 caracterizado por el hecho de que la reacción es efectuada en presencia de un disolvente orgánico inerte.

20

5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4 caracterizado por el hecho de que la reacción es efectuada a temperaturas en el margen de 130° a 220°C.

6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 5 caracterizado por el hecho de que el catalizador de vinilización fuertemente básico es un metal alcalino, o un hidróxido de metal alcalino o un alóxido.

25

7.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 6 caracterizado por el hecho de que se usa hidróxido sódico, hidróxido potásico, metóxido sódico o metóxido potásico como cataliza-

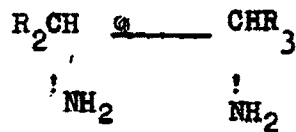
30

296197



dor de vinilización fuertemente básico.

8.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por el hecho de que dicha imidazolina reaccionante es preparada haciendo reaccionar una diamina que tiene la fórmula



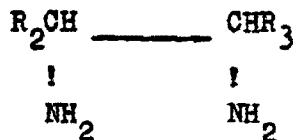
con un ácido carboxílico que tiene la fórmula



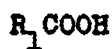
o un derivado de él, en que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son como se ha definido en el punto 1.

9.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 8 caracterizado por el hecho de que dicha diamina es hecha reaccionar con un nitrilo  $R_1CN$ , en que  $R_1$  es como se ha definido en el punto 1 en presencia de sulfuro de hidrógeno o tioacetamida.

10.- Un procedimiento para preparar N-vinil-2-imidazolinas de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 9 caracterizado por hacer reaccionar una diamina que tiene la fórmula



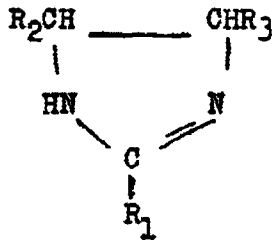
con un ácido carboxílico que tiene la fórmula



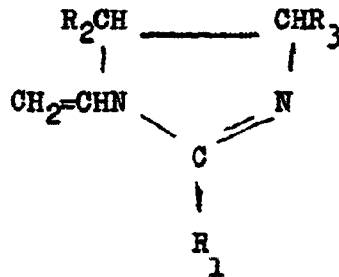
o un derivado de él, formando así una imidazolina que tiene la fórmula

296197

28 MAR 1954

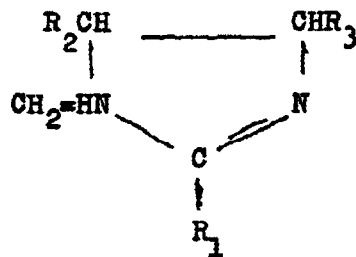


que es entonces hecha reaccionar con acetileno en presencia -  
 de un catalizador de vinilización fuertemente básico y a tem-  
 peraturas en el margen de aproximadamente 100°C, a aproxima-  
 damente 250°C, formando así una N-vinil-2-imidazolina que -  
 tiene la fórmula



en que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son como se ha definido en el punto 1.

11.- Un procedimiento para preparar polímeros de N-vinil-  
 2-imidazolinas caracterizado por homopolimerizar o copolimeri-  
 zar con al menos un monómero polymerizable etilénicamente no -  
 saturado una N-vinil-2-imidazolina que tiene la fórmula



en que  $R_1$  es alcoholo, incluido cicloalcoholo, que tiene un-  
 máximo de 18 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 10 -  
 átomos de carbono, aralcoholo que tiene de 7 a 20 átomos de

296197



1  
 2  
 3  
 4  
 5  
 carbono, alcoholarilalcoholo que tiene de 7 a 20 átomos -  
 de carbono, o alcoholarilo que tiene de 7 a 20 átomos de -  
 carbono, y cada uno de los R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno o alcoholi-  
 lo que tiene de 1 a 17 átomos de carbono, y conjuntamente -  
 con los átomos de carbono a los cuales están ligados forman  
 un anillo alifático saturado de 5 ó 6 átomos de carbono que  
 puede contener también sustituyentes alcoholicos que tienen  
 un total de hasta 8 átomos de carbono adicionales.

10  
 12.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 11  
 caracterizado por usar una técnica de polimerización por -  
 emulsión, o suspensión, o solución, o en masa.

15  
 13.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos -  
 11 ó 12 caracterizado por el hecho de que dicha N-vinil-2-  
 imidazolina es copolimerizada con al menos un compuesto -  
 seleccionado del grupo que consta de metalcristato de meti-  
 lo, acrilonitrilo, acrilato de etilo, acrilamida, estireno,  
 fumarato de dietilo y acetato de vinilo.

20  
 14.- Un procedimiento para preparar n-vinil-2-  
 imidazolinas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
 cede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta hojas escritas a -  
 máquina por una sola de sus caras.

25  
 Madrid,

P.A.

29 MAY. 1964

Registro de Patentes  
 P.A.

296197

30

MBE.- M.M.