

309509

P.- 28.654

22 JUL 1965

A 80294
U.S. 349.485 IJ (AMS)



22 JUL 1965

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 18 de Febrero de 1.965, con el número 309.509

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

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

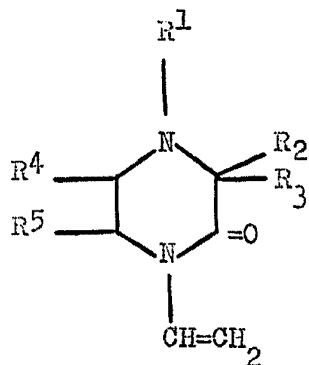
La presente invención se refiere a N-vinil-2-pi
perazinonas específicas, como nuevas composiciones de ma
teria. Se refiere además a un método para producir estas
N-vinil-2-piperazinonas específicas. También se refiere a
5 polímeros de las anteriormente mencionadas N-vinil-2-pipe
razinonas específicas.

Las N-vinil-2-piperazinonas de la presente inven
ción se pueden representar mediante la fórmula:



1965

5



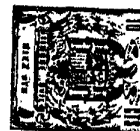
donde R^1 es hidrógeno, alcoholo, incluyendo cicloalcoholo,
 de hasta 18 átomos de carbono, aralcoholo o aralcoholo al
 10 cohil-sustituído de hasta 18 átomos de carbono, dialcoholo
 laminoalcoholo de hasta 12 átomos de carbono, donde cada
 uno de estos grupos alcoholo contiene hasta 8 átomos de
 carbono, y furfurilo; R^2 , individualmente, es hidrógeno o
 metilo; R^3 , individualmente, es hidrógeno, alcoholo, in-
 15 cluyendo cicloalcoholo, de hasta 18 átomos de carbono, fe-
 nilo, naftilo y fenilo o naftilo alcohol-, cloro- y alco-
 xi-sustituídos, en los que la parte alcohólica contiene
 hasta 18 átomos de carbono, aralcoholo y aralcoholo alco-
 hil-sustituído de hasta 18 átomos de carbono, y 2-furilo;
 20 R^4 , individualmente, es hidrógeno o alcoholo de hasta 4
 átomos de carbono; y R^5 , individualmente, es hidrógeno o
 alcoholo de hasta 4 átomos de carbono.

Típicamente, R^1 puede representar hidrógeno, me-
 25 tilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, ciclopentilo, ciclo-
 hexilo, octilo, dodecilo, octadecilo, bencilo, feniletilo,
 fenilbutilo, feniloctilo, dimetilbencilo, dibutilbencilo,
 octilbencilo, nonilbencilo, dimetilaminoetilo, 2-dimeti-
 linoisobutilo, dietilaminoetilo, dibutilaminoetilo, dipen-
 tilaminoetilo y furfurilo.

30

R^2 representa hidrógeno o metilo.

3 095 09



Típicamente, R^3 representa hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, ciclopentilo, ciclohexilo, octilo, decilo, dodecilo, octadecilo, fenilo, naftilo, clorofenilo, diclorofenilo, butilfenilo, dibutilfenilo, octilfenilo, nonilfenilo, metoxifenilo, terc-butoxifenilo, octoxifenilo, cloronaftilo, butilnaftilo, octilnaftilo, metoxinaftilo, etoxinaftilo, bencilo, feniletilo, fenilbutilo, feniloctilo, dimetilbencilo, dibutilbencilo, octilbencilo, nonilbencilo y 2-furilo.

Además, R^2 y R^3 , colectivamente, pueden representar, típicamente, incluyendo el átomo de carbono al que están unidos, anillos de pentametileno, hexametileno o heptametileno, que pueden tener sustituyentes alcohólicos, tales como grupos metilo, etilo, butilo, dimetilo o dietilo, unidos a los mismos. En este caso, la limitación a R^2 y R^3 es un total de 18 átomos de carbono.

Típicamente, R^4 puede representar hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo y terc-butilo.

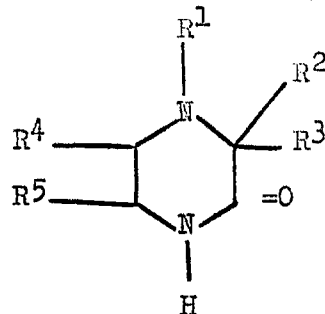
Típicamente, R^5 puede representar hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo y terc-butilo.

Además, R^4 y R^5 , colectivamente, incluyendo los átomos de carbono a los que están unidos, pueden representar, típicamente, anillos de pentametileno, hexametileno o heptametileno, que pueden tener sustituyentes alcohólicos, tales como grupos metilo, etilo, butilo, dimetilo o dietilo, unidos a los mismos. En este caso, la limitación a R^4 y R^5 es un total de 18 átomos de carbono.

Según la presente invención, las N-vinil-2-piperazinas se preparan haciendo reaccionar, en presencia de un catalizador de vinilación fuertemente básico, y a

temperaturas comprendidas entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 250°C, acetileno y una 2-piperazinona que tenga la fórmula:

5



10

donde los símbolos son tal como se han definido anteriormente.

15

Las 2-piperazinonas usadas como reaccionantes en la presente invención se pueden preparar por reacciones conocidas, que implican una diamina adecuada, y con (a) una cianhidrina, o (b) un alfa-haloéster. Frecuentemente, el sustituyente R^1 se introduce de forma conveniente por alcoholación, o por alcoholación reductora, del compuesto correspondiente en el que R^1 representa hidrógeno.

20

25

30

La reacción entre el acetileno y la 2-piperazinona se puede efectuar a presiones atmosféricas o superatmosféricas, tales como de hasta aproximadamente 140 kg/cm², y según técnicas discontinuas o continuas. Se puede realizar en presencia o en ausencia de un disolvente, aunque por lo general se prefiere un disolvente, particularmente si la vinilación se efectúa a presiones superatmosféricas. Son disolventes adecuados aquellos que sean orgánicos e inertes, tales como dimetilformamida, N-metilpirrolidinona, sulfóxido de dimetilo, isopropanol, tetrahydrofurano, dioxano y similares. Como se ha indicado anteriormente, se

309509



emplean temperaturas comprendidas entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 250°C, preferiblemente de 130°C a 220°C.

5 Como se ha indicado anteriormente, el acetileno y la 2-piperazinona se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de vinilación fuertemente básico, tales como los metales alcalinos, sus hidróxidos y alcóxidos. Respecto a esto, son típicos el sodio, potasio, metóxido sódico, butóxido sódico, hidróxido sódico, etóxido potásico, 10 metóxido potásico e hidróxido potásico. Las realizaciones preferidas incluyen sodio metal, potasio metal, metóxido sódico y metóxido potásico. La vinilación se efectúa preferiblemente introduciendo acetileno, preferiblemente en un disolvente, a una 2-piperazinona seleccionada, en esta 15 do líquido o fundido, o más convenientemente también en un disolvente, hasta que se consuma la vinilación deseada. Al término de la reacción, las N-vinil-2-piperazinonas se aíslan por técnicas de destilación, como será más evidente más adelante.

20 Las N-vinil-2-piperazinonas anteriormente descritas se pueden homopolimerizar o copolimerizar con monómeros polimerizables etilénicamente insaturados.

Son adecuados como comonómeros los acrilatos de alcohol y arilo en los que la parte alcohólica o arílica 25 contenga, preferiblemente, de 1 a 18 átomos de carbono; metacrilatos de alcohol y arilo en los que la parte alcohólica o arílica contenga, preferiblemente, de 1 a 18 átomos de carbono; acrilonitrilo; metacrilonitrilo; acrilatos y metacrilatos de alcoholaminoalcohol y dialcoholami 30 noalcohol; acrilamida y metacrilamida, y sus derivados



N-alcohol-sustituídos; estireno y estirenos alcohol-sustituídos en el anillo, que no contengan más de un total de aproximadamente 20 átomos de carbono; alfa-metilestireno; divinilbenceno y divinilbencenos alcohol-sustituídos; 5 trivinilbenceno y trivinilbencenos alcohol-sustituídos; ésteres vinílicos en los que la parte carboxilato contenga de 1 a 18 átomos de carbono, incluyendo el carbono de las funciones carboxilato; éteres vinilalcohólicos y sulfuros vinilalcohólicos en los que la parte alcohólica no 10 contenga más de 18 átomos de carbono; y N-vinil-lactamas, preferiblemente que contengan de 6 a 20 átomos de carbono; alcohol vinil sulfonas en las que la parte alcohólica contenga hasta 18 átomos de carbono, N-vinilalcoholén-ureas que contengande 5 a 12 átomos de carbono; olefinas tales 15 como isobutileno, butadieno e isopreno; fumaratos de dialcoholo de hasta 24 átomos de carbono; maleatos de dialcoholo de hasta 24 átomos de carbono; itaconatos de dialcoholo de hasta 24 átomos de carbono; y vinilpiridinas.

En los anteriores monómeros, los grupos alcoholo 20 pueden presentar cualquier configuración espacial posible, tal como normal, iso o terciaria. Estos grupos alcohólicos pueden ser acíclicos o cíclicos, incluyendo cíclicos alcohol-sustituídos, siempre que el contenido total en átomos de carbono esté de acuerdo con la cantidad de 25 finida. En los estirenos sustituídos en el anillo, los sustituyentes pueden ocupar cualquier situación o situaciones posibles en el anillo, y cuando los sustituyentes son grupos alcohólicos, pueden tener cualquier configuración espacial posible.

30 Entre los anteriores monómeros que se pueden em

3 095 09



plear son típicos 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 terc-butilo,
5 metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de undecilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de metoxietoxietilo, metacrilato de terc-butilaminoetilo, acrilato de terc-dodecilaminoetilo, metacrilato de octadecilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, N,N-dibutylacrilamida, acrilamida, N-metilacrilamida, N-terc-octylacrilamida, estireno, p-butilestireno, p-octilestireno, o-cloroestireno, o,p-dipropilestireno, p-cianoestireno, o-metil-p-decilestireno, 1,4-divinilbenceno, 1,3,5-trivinilbenceno, éter ureidoetílico/vinílico, sulfuro de butilo/vinilo, sulfuro de octilo/vinilo, sulfuro de octadecilo/vinilo, sulfuro de hidroxietilo/vinilo, N-vinil-2-pirrolidinona, N-vinil-5-metil-2-pirrolidinona, N-vinil-4,4-dimetil-2-pirrolidinona, N-vinil-4-butil-5-octil-2-pirrolidinona, N-vinil-6-metil-2-piperidona, N-vinil-6-octil-2-piperidona, N-vinil-2-oxohexametilén imina, N-vinil-5,5-dimetil-2-oxohexametilén imina, N-vinil-4-butil-5-octil-2-oxohexametilén imina, metil vinil sulfona, isobutil vinil sulfona, terc-octil vinil sulfona, dodecil vinil sulfona, octadecil vinil sulfona, divinil sulfona, N-viniletilén urea, N-viniltrimetilén urea, N-vinil-1,2-propilén urea, N-vinilbutilén urea, N-vinilcarbazol, acetato de vinilo, estearato de vinilo, maleato de dimetilo, maleato de dioc
10 tilo, itaconato de dimetilo, itaconato de dibutilo, itaconato de dihexilo, fumarato de dimetilo, fumarato de dieti
15 l
20 i
25 l
30 i



lo, 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-metilpiridina.

5

Se entiende que en muchos casos se preferirá combinar más de uno de los anteriores comonomeros con las N-vinil-2-piperazinonas específicas de la presente invención, tal como, por ejemplo, metacrilato de metilo y estireno, con objeto de conseguir diversas modificaciones de las propiedades de los productos considerados.

10

La polimerización se puede efectuar en masa cuando los monómeros son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión, en solución, o tanto en suspensión como en emulsión. En la polimerización en masa y en solución se prefiere usar uno o más de los peróxidos o compuestos azo iniciadores que actúan como catalizadores de radicales libres, y que son eficaces entre 30°C y 150°C. Estos iniciadores se pueden emplear en cantidades de 0,01 a 10%, o más, en peso, preferiblemente de 0,01 a 1% en peso. Entre los iniciadores típicos se incluyen el peróxido de benzoylo, peróxido de terc-butilo, peróxido de acetilo, peróxido de caprilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de metiletilcetona, azodiisobutironitrilo, azodiisobutiramida, azodiisobutirato de dimetilo, dietilo o dibutilo, azo-bis-(alfa,beta-dimetilvaleronitrilo), azo-bis-(alfa-metilbutironitrilo), azo-bis-(alfa-metilvaleronitrilo), azo-bis-alfa-metilvalerato de dimetilo o dietilo, y similares.

15

20

25

30

Es conveniente, pero no absolutamente necesario,

3 095 09



suministrar un activador en unión con un hidroperóxido. Su efecto parece proporcionar, al menos en parte, radicales libres a temperaturas algo menores que las que son eficaces para la formación de radicales libres a partir de hidroperóxidos, en ausencia de tal activador.

Son especialmente eficaces como activadores los compuestos de amonio cuaternario. Los compuestos típicos de esta clase son el cloruro de benciltrimetilamonio, 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 biscuaternarias, tales como aquellas que tienen nitrógenos cuaternarios unidos a un grupo alcoholeno, un grupo éter o un grupo que contenga amida.

La cantidad de activador es proporcionada a la cantidad de hidroperóxido. Generalmente, la proporción de compuesto de amonio cuaternario estará comprendida entre 5% y 40% del peso del hidroperóxido.

La polimerización en solución se puede efectuar en agua, benceno, tolueno, xileno, naftas disolventes, dioxano, diisobutilcetona, acetonitrilo, dimetilformamida, etanol, alcohol terc-butílico, y similares, según las solubilidades de los monómeros que se desea usar.

La polimerización en emulsión es particularmente eficaz con aquellos miembros de las vinil-piperazinonas



en cuestión que tienen poca solubilidad en agua. Para formar la emulsión se pueden usar emulsificadores no iónicos o catiónicos, tales como cloruro de dodecildimetilbencilamonio, cloruro de dodecilibenciltrimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, alcoholfenoxipolietoxietanoles que tengan grupos alcohol de aproximadamente 7 a 18 átomos de carbono y de 6 a 60, o más, unidades de oxietileno, tales como heptilfenoxipolietoxietanoles, octilfenoxipolietoxietanoles, metiloctilfenoxipolietoxietanoles, nonilfenoxipolietoxietanoles, dodecilfenoxipolietoxietanoles, y similares; derivados polietoxietanólicos de alcohol fenoles con unión de metileno; agentes que contienen azufre, tales como aquellos preparados condensando de 6 a 60, o más, moles de óxido de etileno con nonil-, dodecil-, tetradecil-, terc-dodecil-mercaptanos y similares, o con alcoholtiofenoles que tengan grupos alcohol de 6 a 15 átomos de carbono; derivados de óxido de etileno con ácidos carboxílicos de cadena larga, tales como láurico, mirístico, palmítico, oleico y similares, o con mezclas de ácidos tales como los que se encuentran en el aceite de tall, y que contengan de 6 a 60 unidades de oxietileno por molécula; condensados análogos, con óxido de etileno, de alcoholes de cadena larga, tales como alcoholes octílico, decílico, láurico o cetílico; derivados de óxido de etileno con compuestos polihidroxi esterificados o esterificados, que tengan una cadena hidrocarbonada hidrófoba, tales como el monoestearato de sorbitan, que contengan de 6 a 60 unidades de oxietileno; etc; asimismo, los condensados de óxido de etileno con aminas de cadena larga o de cadena ramificada, tales como dodecilamina, hexadecilamina y octadecilamina,

3 0 9 5 0 9



que contengan de 6 a 60 grupos de oxetileno; y copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, que comprenden una sección hidrófoba de óxido de propileno combinada con una o más secciones hidrófilas de óxido de etileno.

5
Especialmente en el caso de la polimerización en emulsión, es muy eficaz un sistema catalítico redox. Esto incluye el uso de un peróxido orgánico, tal como peróxido de benzofilo, peróxido de acetilo, peróxido de capri-
10 lo y similares, o de un peróxido inorgánico, tal como peróxido de hidrógeno, persulfato amónico, persulfato sódico, persulfato potásico o similares. El catalizador peroxídico se empareja eficazmente con un agente reductor, tal como un sulfito, bisulfito, metasulfito o sulfhidrato
15 de amonio, sodio, potasio o similares.

También se puede iniciar la polimerización por irradiación de gran energía. Son fuentes adecuadas de irradiación de gran energía los materiales radiactivos y los aceleradores de electrones. Son útiles como materia-
20 les radiactivos que suministran rayos gamma los isótopos irradiados, tal como Co^{60} ; productos de fisión, tal como Cs^{137} ; adjuntos de los reaccionantes de fisión, tal como el xenon radiactivo; y similares. Es particularmente eficaz una fuente de Co^{60} . El Sr^{90} y similares son útiles co-
25 mo materiales radiactivos que suministran rayos beta. Son valiosos como aceleradores de electrones, que suministran rayos beta, el generador de Van der Graaf, el transformador de resonancia, y similares. Se emplean dosis comprendidas entre 10.000 y 10.000.000 EFR, preferiblemente de
30 500.000 a 2.000.000 EFR. Un EFR es equivalente a la ioni-



zación producida en la absorción de una energía de 93
ergios por gramo de sustancia irradiada. "EPR" significa
"equivalente físico Roentgen", y es una unidad de intensi-
dad y tiempo.

5 La copolimerización se puede efectuar según los
métodos anteriormente descritos, y se puede copolimerizar
con la N-vinil-2-piperazinona un comonomero o comonomeros,
estando todos presentes simultáneamente, o se puede poli-
10 merizar la N-vinil-2-piperazinona durante un tiempo selec-
cionado, y luego se puede añadir más tarde un monómero o
monómeros seleccionados, ya sea por incrementos o de for-
ma total, por separado o colectivamente, tal como se de-
see. También se puede polimerizar, en primer lugar, uno o
15 más de los monómeros polimerizables etilénicamente insatu-
rados seleccionados, durante un cierto período de tiempo
y hasta una cierta etapa de la polimerización, y añadir
luego la N-vinil-2-piperazinona como monómero, o parcial-
mente polimerizada, y continuar la copolimerización de la
forma que se desee. Todas estas modificaciones están den-
20 tro del ámbito de la presente invención.

Entre los comonomeros preferidos se incluyen el
metacrilato de metilo, acrilonitrilo, acrilato de etilo,
acrilamida, estireno, fumarato de dietilo y acetato de vi-
nilo.

25 Los copolímeros de la presente invención son
útiles como agentes espesadores de las mezclas de almidón
/agua que se han de aplicar al papel o a las telas. Son
útiles como aditivos de la gasolina, en la que son estabi-
lizadores eficaces para evitar la formación de gomas, y
30 presentan también valiosa actividad contra la formación



de óxido. Los presentes copolímeros son útiles como aditi-
vos del aceite, particularmente como depresores del punto
de vertido, mejoradores de la viscosidad, y agentes con-
tra la oxidación, contra el desgaste y dispersantes de lo
5 dos. Muchos de los presentes copolímeros son útiles en la
preparación de fibras que presentan una excelente adsor-
ción de tintes ácidos. Los copolímeros de la presente in-
vención se pueden usar también en formulaciones para re-
vestimiento, para proporcionar revestimientos resistentes,
10 transparentes, adherentes, con buena estabilidad del co-
lor a las temperaturas de cocción. Algunos copolímeros
son también eficaces como aglomerantes para tierras, y co-
mo agentes de brillo para cueros. A menudo se puede dar a
los copolímeros cualquier forma que se desee, por extru-
15 sión, moldeo o colada, para proporcionar signos, ornamen-
tos y estructuras arquitectónicas.

Los copolímeros de la presente invención se pue-
den preparar en un amplio intervalo de tantos por ciento
de unidades moleculares. Las valiosas propiedades anterior-
20 mente descritas se observan cuando se emplea tan poco co-
mo 0,5% en peso de las N-vinil-2-piperazinonas específi-
cas de la presente invención. Generalmente es preferible
usar aproximadamente 2%, o más, de este monómero. Como lí-
mite superior, se emplea preferiblemente aproximadamente
25 80% del monómero N-vinil-2-piperazinona.

Las características de los homopolímeros de la
presente invención varían desde las de aceites viscosos
hasta sólidos de elevado punto de ebullición, según las
características estructurales del monómero, y según el
30 grado de polimerización. Los miembros inferiores de la se



rie de N-vinil-2-piperazinonas, en los que el total de
R¹, R² y R³ no es mayor de 3 átomos de carbono, proporcio-
nan homopolímeros solubles en agua que son útiles como in-
hibidores de corrosión en los baños de decapado por áci-
do, como agentes auxiliares de los tintes, y en el trata-
5 miento de papel, tela y similares. Los miembros superio-
res muestran una excelente solubilidad en aceites lubri-
cantes, a los que comunican propiedades de estabilización.
Las sales ácidas de los homopolímeros son agentes espesa-
10 dores útiles cuando se usan en combinación con látex poli-
méricos.

Las N-vinil-2-piperazinonas de la presente in-
vención muestran también actividad en sistemas biológicos,
la cual se puede hacer óptima por selección adecuada de
15 los grupos que están unidos al anillo de piperazinona.
Los miembros superiores de la serie, particularmente en
forma de sus sales, muestran actividad fungistática y bac-
terioestática, y también son útiles como agentes auxilia-
res en los pesticidas para pulverizar. Los compuestos, co-
20 mo clase, proporcionan protección contra la formación de
óxido, cuando están disueltos en gasolinas y aceites, y
los estabilizan frente a depósitos perjudiciales, y pro-
porcionan acción depuradora o limpiadora.

Las N-vinil-2-piperazinonas de la presente in-
25 vención, así como los polímeros de las mismas, se pueden
entender de forma más completa mediante los siguientes
ejemplos, que se presentan a título de ilustración, y no
a título de limitación. En todos ellos se usan partes en
peso.

309509



Ejemplo 1

Se prepara una solución de 193 partes de 3,3-di
metil-2-piperazinona en 750 partes de N-metilpirrolidinona,
y 14,8 partes de isopropóxido de potasio (10% en moles, ba
5 sado en la piperazinona) introducidas como solución al 25
% en 2-propanol. La mezcla se enfría a 12°C y se satura,
a esa temperatura, con acetileno a 17,6 kg/cm² manom. Des
pués se bombea a caudal constante, con agitación, bajo pre
sión, a través de un reactor mantenido a 190°C, a tal ve
10 locidad que el tiempo medio de retención es de 10 min a
esa temperatura. El efluente crudo del reactor se destila
instantáneamente, para eliminar las fracciones de bajo
punto de ebullición, y se destila el residuo, dando 95 par
tes de un líquido que hierve a 95°C a 0,5 mm Hg, cuyo aná
15 lisis es el correcto para la 3,3-dimetil-1-vinil-2-pipera
zinona. El producto se vuelve a destilar, hirviendo a 79
a 80°C a 0,11 mm Hg, $n_D^{25} = 1,515$. Se solidifica por repo
so. Este producto se puede seguir purificando por recris
talización con hexano, si se desea.

20 De forma análoga se preparan 3,3-pentametilén-1-
vinil-2-piperazinona, 4-bencil-1-vinil-2-piperazinona,
3,3-dimetil-4-dodecil-1-vinil-2-piperazinona y 3-etil-3-me
til-1-vinil-2-piperazinona, a partir de la piperazinona
correspondiente, y de acetileno.

25

Ejemplo 2

Se hizo una mezcla de 50 partes de 2-piperazino
na y 120 partes de N-metilpirrolidona. En esta mezcla se
disolvieron 3 partes de potasio metal. La mezcla se intro
30 dujo en un reactor a presión, del tipo Magna Dach, se pro



bó el reactor a presión, y se barrió primero con nitrógeno y luego con acetileno. La mezcla se calienta a 129 a 152°C, bajo una presión de acetileno de 28 kg/cm² manom., hasta que la absorción de acetileno es despreciable (aproximadamente 100 min). Después se enfría el reactor, se pone en comunicación con la atmósfera, y se abre. La reacción se somete a destilación instantánea, para eliminar las fracciones de bajo punto de ebullición, y después se destila el producto en un intervalo amplio de 55°C a 109°C, a 0,3 mm Hg. Esta fracción se vuelve a destilar cuidadosamente, produciendo 15 partes de un líquido incoloro, punto de ebullición de 91°C a 93°C, a 0,12 mm Hg; $n_D^{25} = 1,540$. El análisis de este líquido es el correcto para la 1-vinil-2-piperazinona.

De forma análoga, se preparan 4-octadecil-1-vinil-2-piperazinona, 3-fenil-1-vinil-2-piperazinona, 4-[2'-(dimetilamino)isobutil]-1-vinil-2-piperazinona y 1-vinil-5,6-tetrametilén-2-piperazinona, a partir de la piperazinona correspondiente y de acetileno.

20

Ejemplo 3

A 33 partes de tolueno a 90°C se añade una mezcla de 30 partes de metacrilato de metilo, 19 partes de acrilato de etilo, 1 parte de 3,3-dimetil-1-vinil-2-piperazinona y 0,25 partes de azodiisobutironitrilo. La mezcla se calienta a 90°C durante 8 horas, bajo una capa protectora de nitrógeno. Al cabo de 2 horas del mencionado período de calentamiento se añade una solución de 0,05 partes de azodiisobutironitrilo en 14 partes de tolueno. Al cabo de 4 y 6 horas se hacen adiciones análogas. El re

30

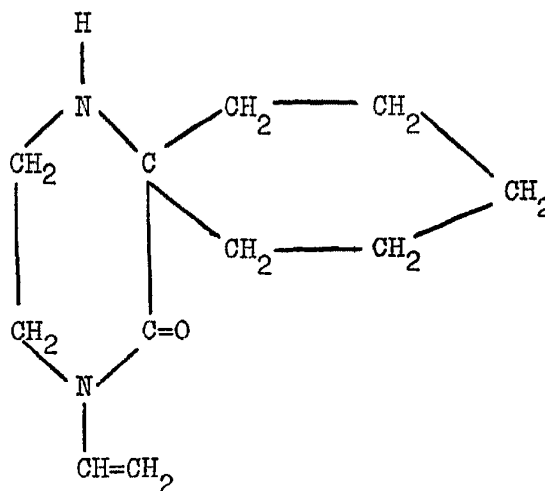


sultado es una solución transparente incolora del copolí-
 mero, con una viscosidad Gardner-Holdt de V, tomada a 25°
 C. Las películas de este polímero, preparadas por pulveri-
 zación o por colada, son transparentes, incoloras y esta-
 5 bles al calor, y tienen una adherencia poco corriente a
 las superficies.

De forma análoga, usando las mismas relaciones
 de azodiisobutironitrilo, introducido de la misma forma,
 se preparan resinas consistentes en copolímeros de las si-
 10 guientes composiciones:

- A. 30 partes de metacrilato de metilo
 12 partes de acrilato de butilo
 7 partes de estireno
 2 partes de 1-vinil-2-piperazinona
- 15 B. 30 partes de metacrilato de metilo
 5 partes de acrilonitrilo
 8 partes de acrilato de hexilo
 2 partes de 3,3-pentametilén-1-vinil-2-piperazi-
 nona, de estructura:

20



25

30

- C. 50 partes de metacrilato de sec-butilo



1 parte de metacrilato de 2-N-terc-butilaminoe
tilo

1 parte de 1-vinil-2-piperazinona

5 Todos estos copolímeros dan soluciones viscosas
en disolventes orgánicos, las cuales, cuando se aplican a
una variedad de superficies, por aplicación a brocha o por
pulverización, producen películas adhesivas transparentes
y duras.

Ejemplo 4

10 Se hace una mezcla de 10 partes de 3,3-dimetil-
1-vinil-2-piperazinona, 10 partes de metacrilato de metilo
y 0,1 partes de azodiisobutironitrilo. Se dispone una capa
protectora de nitrógeno sobre la mezcla, que después se
15 calienta a 70°C durante 15 horas. Al enfriar a temperatura
ambiente se obtiene un polímero duro amarillo y transparent
te. Se purifica más, disolviéndolo en la mínima cantidad
de cloroformo y añadiendo lentamente esta solución a un
gran exceso de éter dietílico. El polímero purificado pre
cipita, y se recuperan por filtración 13,4 partes de polí
20 mero sólido blanco. El polímero tiene un equivalente de
neutralización de 481, cuando se titula con ácido perclóri
co en ácido acético glacial, lo que corresponde a una pro
porción de aproximadamente 3,3 partes de metacrilato de me
tilo por 1 parte de la vinilpiperazinona presente en el
25 polímero purificado final. Se obtienen formas estructura
les del polímero por moldeo o colada, las cuales tienen
buenas propiedades de resistencia mecánica, combinadas con
resistencia a fluir a temperaturas elevadas.

Ejemplo 5

30 Una muestra de 3,3-dimetil-1-vinil-2-piperazino

3 095 09



na se purifica cuidadosamente por recristalización con he-
xano, hasta un punto de fusión de 46°C y un equivalente neu-
tro de 154. A 10 partes de este monómero purificado se aña-
den 0,5 partes de azodiisobutironitrilo. La mezcla se ca-
5 lienta en estado fundido, bajo nitrógeno, a 70°C durante
18 horas. Se obtiene un polímero amarillo transparente,
que se purifica disolviéndolo en cloroformo y precipitán-
dolo con acetato de etilo. Se obtienen 5,8 partes de un
polímero sólido blanco que es soluble en cloroformo. A par-
10 tir de la solución en cloroformo se obtiene por colada
una película estable.

Se obtiene un sólido análogo calentando a 60°C
una solución de 10 partes de la anterior vinilpiperazino-
na en 25 partes de tolueno, con 0,04 partes de azodiisobu-
15 tironitrilo, durante 17 horas, bajo nitrógeno. La solución,
muy viscosa, se diluye con un poco de cloroformo y se aña-
de, gota a gota, a 500 partes de acetato de etilo. El po-
límero se separa por filtración. Tiene un equivalente de
neutralización de aproximadamente 166, y contiene aproxi-
20 madamente 17,6% de nitrógeno, según análisis. Se adsorbe
rápidamente, a partir de soluciones acuosas, sobre arcil-
las y otras suspensiones inorgánicas, promoviendo así la
sedimentación.

Ejemplo 6

25 Se hace una mezcla de 15 partes de metacrilato
de hexadecilo, 5 partes de 3,3-dimetil-4-dodecil-1-vinil-
2-piperazinona y 0,02 partes de azodiisobutironitrilo. La
mezcla se calienta bajo nitrógeno durante 24 horas, a
30 70°C. El aceite viscoso resultante es útil como aditivo



para estabilizar aceites de calentamiento y lubricantes.

Se preparan polímeros similares de la misma forma, sustituyendo la 3,3-dimetil-4-dodecil-1-vinil-2-piperazinona, respectivamente, por 3,3-dimetil-1-vinil-2-piperazinona, 3-dodecil-5,6-tetrametilén-1-vinil-2-piperazino
5 na y 4-octadecil-1-vinil-2-piperazinona.

Ejemplo 7

Se hace una mezcla de 5 partes de 1-vinil-2-piperazinona con 5 partes de acrilamida y 0,1 partes de azo
10 diisobutironitrilo. La mezcla se calienta a 70°C durante 18 horas, bajo una capa protectora de nitrógeno. El copolímero sólido duro resultante es soluble en agua. Las soluciones acuosas son agentes aglomerantes eficaces para
15 las tierras, incluso en concentraciones muy bajas.

Ejemplo 8

Se hace una mezcla de 50 partes de tolueno, 50 partes de laurato de vinilo, 10 partes de acetato de vinilo,
20 3 partes de 3,3-dimetil-1-vinil-2-piperazinona. Se calienta a 70°C mientras se hace pasar nitrógeno sobre la superficie. Después se añaden a esta mezcla 0,2 partes de azodiisobutironitrilo. Después de 8 horas de calentamiento se obtiene una solución viscosa de polímero, que es
25 útil como aditivo estabilizador de aceites lubricantes.

Análogamente, se preparan polímeros útiles usando 3-etil-3-metil-1-vinil-2-piperazinona y 4-bencil-1-vinil-2-piperazinona en lugar de la 3,3-dimetil-1-vinil-2-piperazinona.

3 095 09



Ejemplo 9

5 Se hace una mezcla de 3 partes de acetato de vi-
nilo, 1 parte de fumarato de dietilo, 0,1 partes de 1-vi-
nil-2-piperazinona y 0,01 partes de azodiisobutironitrilo,
en 20 partes de acetato de etoxietilo. La mezcla se ca-
lienta a 80°C durante 24 horas. La solución resultante se
hace espesa, y cuando se aplica a brocha o se pulveriza
sobre superficies, proporciona un revestimiento adherente
transparente y tenaz.

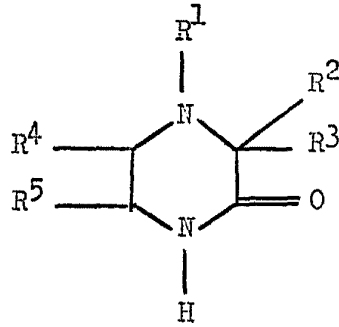
10 La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en los Estados Unidos de América, el 4 de Marzo de
1.964, bajo el número 349.485, se acoge a los beneficios
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-
dustrial.

15

N O T A

20 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España, por VEINTE años, son los si-
guientes:

25 1.- Un procedimiento para preparar N-vinil-2-pi-
perazinonas, caracterizado por hacer reaccionar, en pre-
sencia de un catalizador de vinilación fuertemente básico
y a temperaturas en el margen de aproximadamente 100° a
aproximadamente 250°C, acetileno y una 2-piperazinona que
tiene la fórmula



5

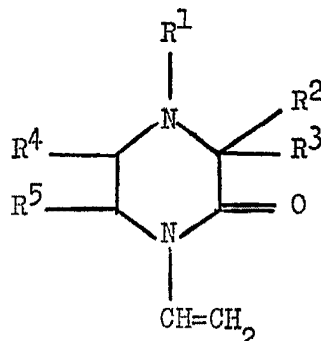
en la que R^1 es hidrógeno, alcoholo o cicloalcoholo de
 hasta 18 átomos de carbono, aralcoholo o aralcoholo susti
 10 tuído por alcoholo de hasta 18 átomos de carbono, dialcoholo
 laminoalcoholo de hasta 12 átomos de carbono, en el que
 cada uno de dichos grupos alcoholo contiene hasta 8 átomos
 de carbono, o furfurilo, R^2 , individualmente, es hidróge-
 no o metilo, R^3 , individualmente, es hidrógeno, alcoholo
 15 o cicloalcoholo de hasta 18 átomos de carbono, fenilo, naf
 tilo, aralcoholo o aralcoholo sustituido por alcoholo de
 hasta 18 átomos de carbono, 2-furilo, o fenilo y naftilo
 sustituidos por alcoholo, cloro y alcoxi, en los cuales
 la parte alcoholo contiene hasta 18 átomos de carbono, R^4 ,
 20 individualmente, es hidrógeno o alcoholo de hasta 4 áto-
 mos de carbono, R^5 , individualmente, es hidrógeno o alco-
 hilo de hasta 4 átomos de carbono, R^2 y R^3 , colectivamen-
 te, incluyendo el átomo de carbono al cual están unidas,
 forman un anillo saturado de 5 a 7 miembros, o un anillo
 25 saturado de 5 a 7 miembros, que contiene hasta 18 átomos
 de carbono, sustituido por alcoholo, R^4 y R^5 , colectiva-
 mente, incluyendo el átomo de carbono al cual están uni-
 dos, forman un anillo saturado de 5 a 7 miembros, o un
 anillo saturado de 5 a 7 miembros, que contiene hasta 18
 30 átomos de carbono, sustituido por alcoholo, formando así

3 095 09



una N-vinil-2-piperazinona que tiene la fórmula

5



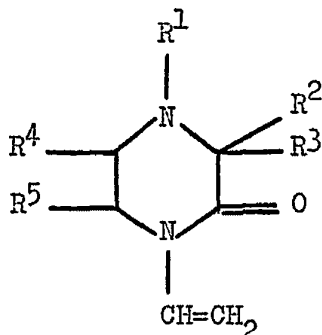
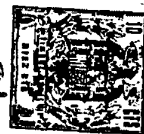
10 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho catalizador de vinilación fuertemente básico es un metal alcalino, o un hidróxido o un alcóxido del mismo.

15 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que dicho metal alcalino es sodio o potasio metálico y dicho alcóxido alcalino es metóxido de sodio o metóxido de potasio.

20 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la reacción se efectúa a temperaturas en el margen de 130° a 220°C.

5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la reacción se efectúa en presencia de un disolvente orgánico e inerte.

25 6.- Un procedimiento para preparar polímeros de N-vinil-2-piperazinonas, caracterizado por homopolimerizar una N-vinil-2-piperazinona que tiene la fórmula



5

en la que R es hidrógeno, alcoholo o cicloalcoholo de
 hasta 18 átomos de carbono, aralcoholo o aralcoholo susti-
 10 tuído por alcoholo de hasta 18 átomos de carbono, dialco-
 hil aminoalcoholo de hasta 12 átomos de carbono, en el que
 cada uno de dichos grupos alcoholo contiene hasta 8 áto-
 mos de carbono, o furfurilo, R², individualmente, es hi-
 drógeno o metilo, R³, individualmente, es hidrógeno, al-
 15coholo o cicloalcoholo de hasta 18 átomos de carbono, fe-
 nilo, naftilo, aralcoholo o aralcoholo sustituido por al-
 coholo de hasta 18 átomos de carbono, 2-furilo o fenilo y
 naftilo sustituidos por alcoholo, cloro y alcoxi, en los
 cuales la parte alcoholo contiene hasta 18 átomos de car-
 20bono, R⁴, individualmente, es hidrógeno o alcoholo de has-
 ta 4 átomos de carbono, R⁵, individualmente, es hidrógeno
 o alcoholo de hasta 4 átomos de carbono, R² y R³, colec-
 tivamente, incluyendo el átomo de carbono al cual están uni-
 dos, forman un anillo saturado de 5 a 7 miembros, o un
 25 anillo saturado de 5 a 7 miembros, sustituido por alcoholo,
 que contiene hasta 18 átomos de carbono, y R⁴ y R⁵, colec-
 tivamente, incluyendo el átomo de carbono al cual están
 unidos, forman un anillo saturado de 5 a 7 miembros, o
 un anillo saturado de 5 a 7 miembros, sustituido por al-
 30coholo, que contiene hasta 18 átomos de carbono, o copoli-

3 095 09



merizar una N-vinil-2-piperazinona que tiene la fórmula anteriormente indicada con al menos un monómero polimerizable etilénicamente insaturado.

5 7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que dicho monómero es metacrilato de metilo, acrilonitrilo, acrilamida, fumarato de dietilo, acetato de vinilo, estireno o acrilato de etilo.

10 8.- Un procedimiento según las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado por el hecho de que la polimerización se realiza por medio de una técnica en masa, en solución, en suspensión o en emulsión, o por irradiación de alta energía.

15 9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que la polimerización en masa o en solución se realiza en presencia de uno o más peróxidos o azo compuestos iniciadores que actúan como catalizadores de radicales libres y son eficaces entre 30 y 150°C.

20 10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que la polimerización en solución se realiza en agua o en un disolvente orgánico.

25 11.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que la polimerización en emulsión se realiza en presencia de emulsificadores no iónicos o catiónicos y en un sistema catalizador redox.

12.- Un procedimiento para preparar N-vinil-2-piperazinonas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

3 095 09

22 JUL



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

Madrid,

P. A. 22 JUL 1965

Ministro de Hacienda
[Handwritten signature]

MCC

G.D.S.