

313065

24 JUL 1965

P.- 29.261

A 83216

U.S. 368.737 IJ (AMS)



## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 18 de Mayo de 1.965, con el número 313.065

e n

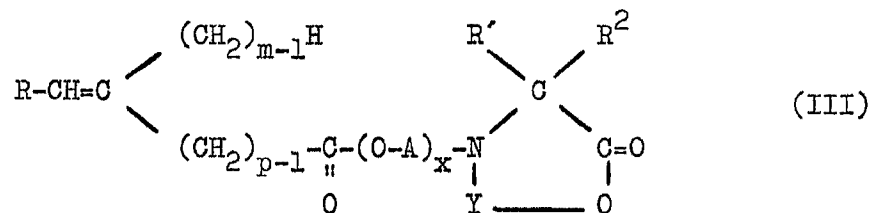
E S P A Ñ A

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 ESTERES HETEROCICLICOS DE ACIDOS CARBOXILICOS INSATURADOS"

La presente invención se refiere a nuevos y úti les ésteres heterocíclicos de ácidos carboxílicos insatura dos, polímeros de adición de los mismos, y métodos para prepararlos. Los compuestos monoméricos de la presente in vención tienen la siguiente fórmula general:



10

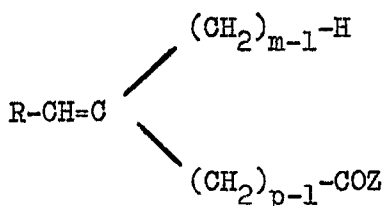


donde R es H o metilo;  $\underline{m}$  es un entero que tiene un valor de 1 a 3, preferiblemente 1 ó 2;  $\underline{p}$  es un entero que tiene un valor de 1 a 4;  $\underline{x}$  es un entero que tiene un valor de 1 a 4, preferiblemente 1 ó 2; A es un grupo alcohileno que  
5 tiene de 2 a 4 átomos de carbono; R' y R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consta de: 1) un grupo conjunto o compuesto que forma con el átomo de carbono adjunto un grupo hidrocarburo cíclico (C<sub>5</sub> a C<sub>7</sub>); y 2) grupos separados en los que R' se selecciona del grupo que consta de H, alcoholilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y fenilo, y R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consta de H  
10 y alcoholilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>; Y es un grupo alcohileno que tiene 2 ó 3 átomos de carbono, teniendo A e Y al menos 2 átomos de carbono que se extiendan en cadena entre los átomos O y N a los que unen, con la estipulación de que cuando  $\underline{p}$   
15 es mayor que 1  $\underline{m}$  es igual a 1, y cuando  $\underline{m}$  es igual a 1 R es H.

Los compuestos preferidos son aquellos en los que  $\underline{p}$  es 1; R, R' y R<sup>2</sup> son H; y A e Y se seleccionan del grupo que consta de -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>2</sub>-CH  
20 (CH<sub>3</sub>)-

Según la presente invención, el procedimiento general para preparar los compuestos monoméricos de la presente invención se caracteriza por hacer reaccionar un compuesto que tiene la fórmula general:

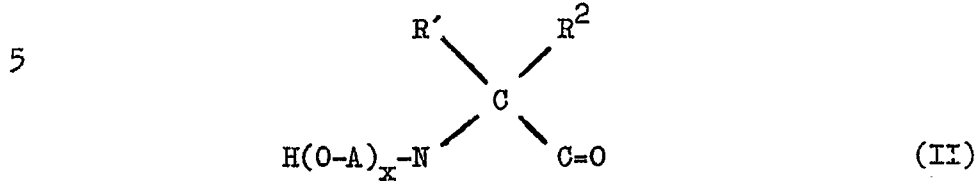
25



30 donde  $\underline{m}$ ,  $\underline{p}$  y R son tal como se han definido antes, y Z es

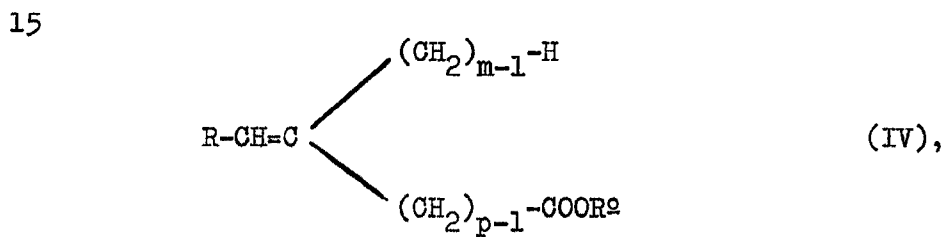


un átomo de halógeno o el radical  $-OR^2$ , donde  $R^2$  es el radical hidrocarbonado de un alcohol, con una 2-morfolinona N-sustituída que tiene la fórmula:

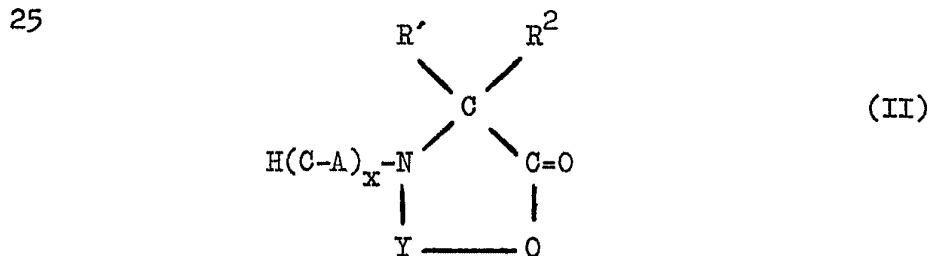


10 donde A,  $x$ ,  $R'$ ,  $R^2$  e Y son tal como se han definido antes, formando así un éster heterocíclico que tiene la fórmula (III) antes definida.

Así, un método para preparar los nuevos ésteres heterocíclicos de la presente invención es por transesterificación de un éster de fórmula:



20 donde  $m$ ,  $p$  y R son tal como se han definido antes, y  $R^2$  es cualquier radical hidrocarbonado de un alcohol, preferiblemente un alcohol alifático saturado inferior, tal como metanol, etanol, isopropanol o butanol, con una 2-morfolinona N-sustituída de fórmula:



30

313065



donde A,  $\underline{x}$ , R', R<sup>2</sup> e Y son tal como se han definido antes. La reacción se efectúa bajo condiciones alcalinas, en presencia de aproximadamente 0,5% a 10%, y preferiblemente de 1% a 5% en peso, basado en el peso del alcohol de partida, de un titanato de tetraalcohilo tal como el titanato de tetrakisopropilo o de tetrabutilo. No se necesita disolvente. Aunque los materiales de partida se pueden emplear en cantidades estequiométricamente equivalente, se prefiere emplear el éster en exceso. El alcohol liberado durante la transesterificación se elimina por destilación azeotrópica de una mezcla del alcohol y el éster monomérico de partida, tal como metacrilato de metilo o acrilato de metilo. No es necesario, pero sí a veces conveniente, emplear un inhibidor de polimerización tal como p-hidroxifenilamina o difenilniléndiamina. La reacción se efectúa generalmente a temperaturas de aproximadamente 100 a 130°C, y el final de la reacción se puede determinar midiendo la cantidad de alcohol eliminado, y determinando así el momento en que se ha separado del sistema, por destilación, la cantidad teórica de alcohol liberado.

En lugar de usar titanato de tetraalcohilo, la transesterificación se puede efectuar en presencia de un alcóxido C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de metal alcalino, variando la cantidad del mismo entre 0,2 y 5%, y preferiblemente entre 1 y 3%, basado en el peso del alcohol de partida. Aunque el uso del titanato de tetraalcohilo es aplicable a la preparación de cualquiera de los ésteres, el sistema del alcóxido de metal alcalino se prefiere para la transesterificación de acrilatos y metacrilatos. Se puede emplear metóxido o etóxido sódico, así como sus equivalentes de potasio y li

313065

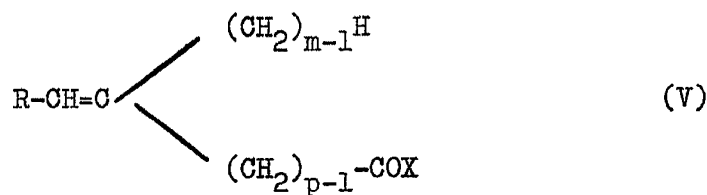


tio. En este sistema, se mezclan el éster y la morfolino-  
na, y se añade gradualmente una solución del alcóxido en  
un alcohol tal como metal. No se necesita disolvente adi-  
cional, sirviendo para este fin el éster por sí mismo. La  
5 temperatura puede estar comprendida entre 100 y 140°C, y  
preferiblemente no es mayor de 130°C.

Los ésteres, y preferiblemente los ésteres metí-  
licos o etílicos, de los siguientes ácidos insaturados  
son representativos de aquellos que pueden usarse: acríli-  
10 co, crotónico, 4-pentenoico, 3-pentenoico, 5-hexanoico,  
2-metil-4-pentenoico, 3-metil-4-pentenoico.

Un método alternativo para preparar los nuevos  
ésteres heterocíclicos de la presente invención es hacien-  
do reaccionar un haluro de acilo, de fórmula:

15

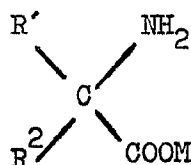


20 donde m, p y R son tal como se han definido antes, y X es  
un átomo de halógeno, por ejemplo cloro o bromo, con un  
compuesto hidroxialcohílico de la anterior fórmula (II).  
Esta reacción se efectúa a temperaturas comprendidas en-  
tre -10 y +130°C, con una base orgánica o inorgánica pre-  
25 sente en cantidad suficiente para captar el haluro de hi-  
drógeno desarrollado durante la reacción. Generalmente,  
el haluro de ácido y el alcohol de fórmula (II) se usan  
en cantidades aproximadamente equivalentes estequiométri-  
camente. Si se desea, se puede usar un disolvente inerte.  
30 Entre los ejemplos de disolventes se incluyen el cloro-



formo, tetracloruro de carbono, dicloruro de metileno, dicloruro de etileno, tolueno, xileno, acetonitrilo y dioxano. El producto se recupera separando del éster producido la sal formada.

5 Los compuestos hidroxialcohólicos de fórmula (II) son una clase de compuestos generalmente conocidos. Se pueden obtener por reacción, de la forma usual, de un óxido de alcoholeno que tenga de 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de  
10 propileno, óxido de 1,2-butileno u óxido de 2,3-butileno, con un compuesto de fórmula:

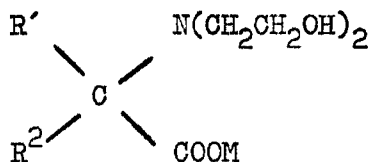


(VI)

15

donde R' es tal como se ha definido antes, y M es un metal alcalino tal como sodio, potasio o litio. Se usan aproximadamente 2 moles del óxido de alcoholeno por mol de compuesto de fórmula (VI). Tomando el óxido de etileno como ejemplo, la reacción produce el siguiente compuesto:

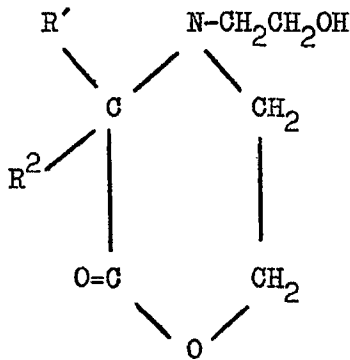
20



25

Al acidificar, por ejemplo con HCl y eliminar el agua en forma de azeotropo, por ejemplo con alcohol isoocílico añadido, el compuesto se cicla formando el siguiente compuesto:

347085



5

El siguiente es un ejemplo específico:

10

Se añadió 1 mol de ácido alfa-aminoacético a 250 ml de hidróxido sódico 4 M (1,0 moles). La solución resultante se enfrió a 0°C mediante un baño de hielo y sal, y se añadieron 92,4 g (2,1 moles) de óxido de etileno, desde un cilindro de peso conocido y mediante un "tubo de inmersión". La adición se ajustó de forma que la temperatura de reacción se pudo mantener por debajo de 10°C. La solución de reacción se agitó durante aproximadamente 8 horas a 0°C, y 6 horas a temperaturas ambientes. Se neutralizó la solución con ácido clorhídrico concentrado, hasta un pH de 5,6, y se concentró bajo presión reducida. El residuo semisólido resultante se añadieron 250 ml de alcohol isoocílico, y la mezcla se llevó a reflujo bajo condiciones que permitían la eliminación del azeotropo alcohol-agua. El reflujo se continuó hasta que ya no se obtuvo agua (193°C). El alcohol isoocílico se eliminó por destilación bajo presión reducida, seguida por destilación de la N-hidroxietilmorfolinona cruda resultante. Aunque se expone aquí este método ilustrativo de síntesis, de todas formas la preparación de las morfolinonas N-sustituidas de fórmula (II) es bien conocida en el ramo, y

15

20

25

30



su preparación no forma parte de la presente invención.

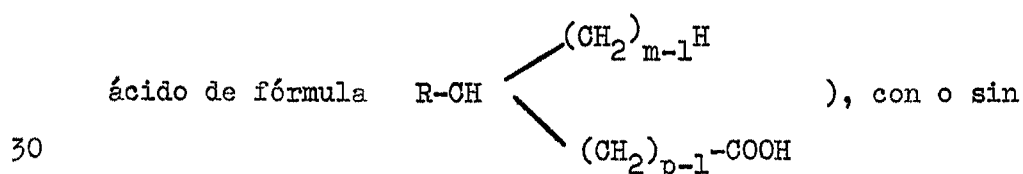
Los compuestos de fórmula (II) en los que  $x$  es de 2 a 4 se pueden obtener de diversas formas. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar una hidroxí-(polialcoxi)-amina de fórmula  $H(OA)_x-NH_2$  (donde  $x$  es de 2 a 4) con un óxido de alcoholeno  $C_2-C_4$ , para formar el compuesto  $H(OA)_x-NH-AOH$  (IIA) mezclando el óxido de alcoholeno con la amina en relación molar aproximadamente igual a 1:1, y calentando la mezcla, tal como a de 130 a 180°C, en un recipiente adecuado, bajo presión si es necesario. Después se mezcla el producto con un alfa-cloroacetato de metal alcalino, tal como cloroacetato sódico, en relación molar de aproximadamente 1:1, y la mezcla se calienta a reflujo durante un período de 1 a 8 horas o más, según la magnitud de la tanda. Antes de reaccionar con el cloroacetato, el compuesto de fórmula (IIA) obtenido se puede aislar y/o purificar, tal como por destilación fraccionada y/o extracción. Después de completarse la reacción con el cloroacetato, lo que puede ser indicado por el descenso del pH hasta las proximidades del punto neutro, por ejemplo aproximadamente 6,5 a 7,5, se puede eliminar el agua por destilación azeotrópica, tal como con un alcohol de cadena larga, y eliminar el exceso de este último, tal como por destilación a baja presión.

Los monómeros de la presente invención que tienen la anterior fórmula (III) se pueden obtener generalmente como líquidos incoloros, que son razonablemente estables a temperatura ambiente, aunque, si se han de almacenar durante largos períodos de tiempo, es aconsejable mantenerlos bajo refrigeración. Algunos de los monómeros





ta hidrólisis varía con las condiciones de temperatura, y si el medio es neutro, ácido o alcalino. Sin embargo, en general, durante la polimerización se hidroliza de esta forma al menos el 50%, y a menudo tanto como el 75% en peso, o más, del monómero, de forma que el polímero puede con  
 5 tener de 50 a 75% o más de monómero en forma hidrolizada de N-hidroxiálcohol-glicina, y hasta 25 ó 50% del mismo en forma sin hidrolizar. Bajo ciertas condiciones de poli  
 10 merización, por ejemplo en medios acuosos fuertemente básicos, o en medios acuosos a elevadas temperaturas de 80 a 90°C, una parte del monómero se puede hidrolizar incluso por el enlace de éster acíclico  $\text{-}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{-(O-A)}_x\text{-}$ , formando  
 15 un ácido, tal como ácido acrílico, cuando R es H y m y p son, ambos, igual a 1. Normalmente, esta hidrólisis se puede evitar o limitar a un grado muy pequeño, por ejemplo del 0,5 a 2%, evitando las condiciones de gran alcalinidad o elevada temperatura que son necesarias para que se efectúe en medios acuosos. Así, en los polímeros producidos a partir de un monómero de fórmula (III) en sistemas de polimerización acuosos, de emulsión, suspensión o precipitación, los polímeros resultantes de la polimerización son generalmente homopolímeros de un compuesto de fórmula (III'), o bien, más corrientemente, copolímeros del mismo que también contienen unidades resultantes de la polimerización de un monómero sin hidrolizar de fórmula (III) (en algunos casos con una pequeña cantidad de un



30

313065



otros monómeros incluidos en la mezcla monomérica para co  
polimerización.

Después de su preparación, los polímeros de un  
compuesto de fórmula (III) se pueden hidrolizar a la for-  
5 ma de N-hidroxiálcohol-glicina, sometiéndolos a la acción  
de un medio acuoso a temperatura ambiente, pero esta reac-  
ción es lenta. La hidrólisis puede acelerarse calentando  
el medio acuoso, tal como a de 40 a 100°C, y/o incluyendo  
en el mismo un material ácido o alcalino, incluso en pe-  
10 queñas cantidades, tales como de aproximadamente 0,1 a  
2% en peso, basado en el medio.

Todos los monómeros de fórmula (III), así como  
aquellos de fórmula (III'), se pueden polimerizar para  
formar homopolímeros o copolímeros, usando para este fin  
15 los iniciadores usuales de radicales libres. La polimeri-  
zación se puede efectuar por técnicas de solución, emul-  
sión o suspensión, según la naturaleza del monómero y  
del polímero deseado. Cuando la polimerización de los mo  
nómeros, solubles en agua, de fórmula (III) se efectúa  
20 en solución acuosa, el anillo heterocíclico se hidroliza  
de la forma antes mencionada, para formar los correspon-  
dientes monómeros de fórmula (III') y para introducir en  
el polímero radicales del tipo de N-hidroxiálcohol-glicina  
de fórmula (VII). Cualquiera de los monómeros de fórmu-  
25 la (III), ya sea del tipo soluble en agua o insoluble en  
agua, se puede polimerizar en soluciones en disolventes  
orgánicos tales como acetonitrilo, dimetilformamida, o  
similares, en ausencia de agua, de forma que se obtienen  
productos poliméricos que conservan el grupo heterocícli-  
30 co sin modificación.

313065



Los homopolímeros y copolímeros solubles en agua que contienen el radical tipo N-hidroxi-alcohol-glicina, se pueden usar para muchos fines, tal como agentes de enmascaramiento o secuestrantes de cationes, especialmente para iones metálicos polivalentes como hierro, cobre, calcio, magnesio, y en general como aprestos y adhesivos. Los polímeros solubles en agua se pueden usar para incorporarlos en composiciones para imprimir con pigmentos, y de colorantes, basadas en polímeros de emulsión, usadas en la industria textil, y en sistemas similares poliméricos de emulsión acuosa, destinados al revestimiento mineral del papel, así como en sistemas poliméricos acuosos usados para revestimientos de base y revestimientos de acabado del cuero. En estos sistemas, la presencia del radical tipo N-hidroxi-alcohol-glicina sirve aparentemente para: 1) enmascarar iones metálicos polivalentes que a menudo tienden a hacer coagular los sistemas poliméricos de emulsión; y 2) a favorecer la adhesión de la composición al sustrato.

Se pueden obtener polímeros preferidos de la presente invención por copolimerización de mezclas monoméricas que contienen de aproximadamente 0,5 a 30% en peso, o una proporción óptima de aproximadamente 3 a 10% en peso, de al menos un monómero seleccionado del grupo consistente en aquellos de fórmula (III) y de fórmula (III'), comprendiendo el resto de la mezcla al menos otro monómero copolimerizable etilénicamente insaturado, que tenga un grupo  $H_2C=C$  terminal. Cuando se parte de monómeros de fórmula (III), los copolímeros se pueden preparar generalmente en medios disolventes orgánicos,

313065



si se desea que conserven esencialmente todos los grupos heterocíclicos de fórmula (III) en la molécula polimérica. La presente invención incluye no solo los homopolímeros y copolímeros solubles en agua de un monómero de fórmula (III'), antes mencionados, sino también los copolímeros en agua que contienen una proporción pequeña de un monómero de fórmula (III') con uno o más monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados que tengan un grupo  $H_2C=C$  terminal, y preferiblemente solo uno de tales grupos etilénicamente insaturados.

Son ejemplos de otros monómeros que se pueden incluir en los copolímeros preferidos: los ésteres vinílicos de ácidos grasos que tengan de 1 a 18 átomos de carbono, tal como acetato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo; los nitrilos, amidas y ésteres de un ácido alfa,beta-monoetilénicamente insaturado, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico, con un alcohol saturado que tenga de 1 a 18 átomos de carbono, siendo ejemplos de acrilamidas adecuadas la acrilamida por sí misma, metacrilamida por sí misma, N-alcoximetilacrilamida o N-alcoximetilmetacrilamida en las que el grupo alcoximetilo contiene de 2 a 9 átomos de carbono, especialmente la N-butoximetilacrilamida o -metacrilamida, N-metilacrilamida, N-butilmetacrilamida, N-octilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, e incluyen<sup>se</sup> entre los ejemplos de los ésteres de los ácidos los ésteres del ácido acrílico o metacrílico con alcoholes alifáticos saturados, en los que el alcohol tenga de 1 a 18 átomos de carbono, tales como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo,



acrilato o metacrilato de terc-octilo, metacrilato de  
laurilo, metacrilato de miristilo, y acrilato o metacri-  
lato de estearilo. Entre los otros monómeros que se pue-  
den usar con el compuesto de fórmula (III) o de fórmula  
5 (III'), o con una mezcla de tales compuestos de fórmulas  
(III) o (III') y cualquiera de los ésteres, nitrilos o  
amidas que se acaban de mencionar, se incluyen los com-  
puestos aromáticos monovinílicos tales como estireno, vi-  
niltolueno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, y  
10 también, en cantidades que no sobrepasen del 10% en peso  
basado en el copolímero, un ácido tal como el ácido acrí-  
lico, ácido metacrílico o ácido itacónico. Generalmente,  
el contenido de tales ácidos se puede mantener preferi-  
blemente en el intervalo inferior de aproximadamente 0,5  
15 a 3% en peso, del copolímero. Se pueden usar pequeñas  
cantidades, de hasta aproximadamente 0,8% en peso basado  
en el polímero, de monómeros polietilénicamente insaturz-  
dos, tales como divinilbenceno, dimetacrilato de etilén-  
glicol, dimetacrilato de butilénglicol, o ftalato de diali-  
20 lo, para aumentar el peso molecular de los polímeros, sin  
usar tantos monómeros polietilénicamente insaturados que  
se provoque la gelificación debida a una reticulación ex-  
cesiva. Se pueden usar cantidades mayores del comonómero  
polietilénicamente insaturado si se desean producir copo-  
25 límeros reticulados muy insolubles de un compuesto de fór-  
mula (III) o (III').

Estos copolímeros se pueden usar como composi-  
ciones para revestir e impregnar diversos sustratos, ta-  
les como metales, madera, plásticos, obra de albañilería  
30 de todos los tipos, papel, cuero, y productos textiles.



Como se ha dicho, los monómeros hidrolizados, es decir, aquellos de fórmula (III'), se pueden polimerizar para formar polímeros solubles en agua adaptados para servir como agentes de enmascaramiento, aprestos y adhesivos. Los copolímeros de los mismos con cualquiera de los otros monómeros etilénicamente insaturados antes mencionados se pueden usar muy ventajosamente como composiciones para revestimiento e impregnación. Se ha descubierto que, aparentemente, los polímeros de un monómero de fórmula (III') se convierten en gran parte en polímeros de fórmula (III) cuando se someten al calor, tal como en las operaciones de secado, cocción o curado. Aparentemente, este calor hace que el radical del tipo N-hidroxiálcohol-glicina, de fórmula (VII), se ciclice y forme así una forma de depósito polimérico más insoluble y resistente al calor.

En los sistemas de polimerización acuosa, entre los iniciadores adecuados se incluyen el persulfato amónico o un persulfato de metal alcalino, tal como el de potasio o sodio. Estos iniciadores se pueden usar con agentes reductores, tal como un metabisulfito de metal alcalino, para proporcionar un sistema redox. El iniciador y/o agente reductor se puede usar en cantidades tales como de 0,1 a 3% de iniciador, basado en el monómero, y de aproximadamente 0,05 a 1,5% de agente reductor, basado en el monómero.

En los sistemas de disolvente orgánico, entre los iniciadores adecuados se incluyen los peróxidos solubles en disolventes, tal como el peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo y catalizadores azo, tal como diazodisobutironitrilo y alfa, alfa'-azodisobutirato de dimetilo.

313065



La proporción de tales iniciadores puede estar comprendida entre 0,1 y 5%, preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y 1,5%, basado en el monómero.

5 Los copolímeros, solubles en aceite, de un compuesto de fórmula (III) o (III'), en los que el comonomero sea un acrilato o metacrilato de alcohol de cadena larga, tal como acrilato o metacrilato de alcohol  $C_4$  a  $C_{18}$ , se pueden usar como aditivos para el aceite, en algunos casos para proporcionar cualidades de dispersión, y  
10 en otros casos para reducir el punto de ebullición o congelación.

Los copolímeros de solución de fórmula (III) o de fórmula (III') se pueden usar para revestir e impregnar, y como adhesivos de toda clase de sustratos, incluyendo pa  
15 pel (por ejemplo para comunicar resistencia en húmedo, o como aglutinante para revestimientos minerales), productos textiles (aglomeración de telas no tejidas, evitar que encoja la lana, evitar que se formen arrugas en el algodón y rayón), cuero, madera y metales, ya estén desnudos o imprimados con las imprimaciones usuales de resina  
20 alcídica, resina epoxi o resina de aminoplasto. Para este fin, los copolímeros que contienen de aproximadamente 0,5 a 10% de al menos un monómero de fórmula (III), se pueden usar para formar revestimientos o impregnaciones que se  
25 adhieren muy bien a estos sustratos. No se comprende la adhesión mejorada que se puede obtener en muchos casos, en comparación con los polímeros que no contienen monómero de fórmula (III), pero posiblemente se pueda atribuir a la formación de incluso un pequeño grado de radicales  
30 del tipo de N-hidroxi-alcohol-glicina de fórmula (VII), co



mo resultado de la presencia de una pequeña cantidad de humedad, incluso en la utilización o aplicación del revestimiento o impregnante, mientras se encuentra disuelto en los medios disolventes orgánicos.

5 Los copolímeros de la presente invención se pueden usar para revestir de imprimación el metal desnudo, o bien como subrevestimiento o revestimiento de acabado de un metal que estaba desnudo o que se había imprimado previamente con los imprimadores mencionados, o con  
10 las composiciones antes mencionadas.

Los depósitos de los polímeros de monómeros de fórmula (III) o de fórmula (III'), o ambas, resultantes en el revestimiento o impregnación de sustratos, se calientan preferiblemente a una temperatura comprendida entre 110 y 300°C, pero por debajo de la temperatura de des  
15 composición del sustrato, o del polímero de que se trate. De esta forma se asegura generalmente la insolubilidad, resistencia al calor, y adhesión mayores que se pueden obtener con las composiciones que constan de polímeros  
20 de la presente invención.

Las soluciones de los polímeros y copolímeros en disolvente orgánico se pueden mezclar con otros materiales resinosos, incluyendo poliepóxidos, aminoplastos tales como resina de butoximetilmelamina, un fenoplasto,  
25 resinas alcídicas, u otras resinas vinílicas solubles en aceite, siendo el polimetacrilato de metilo un ejemplo preferido. Un polímero de la presente invención se puede mezclar con dos o más de las resinas antes mencionadas. Por ejemplo, puede ser un componente de una mezcla con  
30 un poliepóxido y un aminoplasto o fenoplasto. De nuevo,

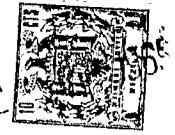


5 puede ser un componente de una mezcla con un aminoplasto  
y una resina alcídica. Puede ser un componente de una mez  
cla de una resina alcídica, modificada con aceite, con un  
polimetacrilato de metilo. En las composiciones para re-  
vestimiento o impregnación se puede incluir un cataliza-  
dor de tipo ácido o alcalino, según el material auxiliar  
concreto, para acelerar el curado de los depósitos forma-  
dos a partir de las mismas. También se prefiere frecuente  
mente el calentamiento a de 110 a 300°C, durante un perío  
do de unos pocos segundos hasta aproximadamente media ho-  
ra, usándose el tiempo más largo con la temperatura más  
baja, y viceversa.

10 Ya se han apuntado algunos campos de utilidad  
general. En lo que sigue se describen algunas de las apli  
caciones o utilizaciones específicas y preferidas, a las  
que se pueden destinar estos productos.

15 Los homopolímeros solubles en agua de los com-  
puestos de fórmula (III') se pueden usar como aprestos  
para papel y productos textiles, y particularmente como  
aprestos de urdimbre. Cuando se introducen en pastas de  
papel pueden proporcionar una resistencia en húmedo aumen-  
tada del papel final seco que los contiene. Para este fin  
se se pueden usar en proporción de aproximadamente 1 a 7%  
de un polímero de uno de los compuestos de fórmula (III'),  
basado en el peso de la fibra del papel en seco. Estos  
homopolímeros se pueden usar también como floculantes,  
especialmente cuando tienen pesos moleculares superiores,  
de al menos 20.000 a 50.000 o más, para ayudar en la cla-  
rificación de sistemas acuosos que contienen arcillas u  
otros materiales finamente divididos, especialmente mate-  
30

313065



rial mineral tal como el que se produce en la molienda de menas, no solo por aumentar la velocidad de sedimentación, sino en general por aumentar la velocidad de filtración. Estos homopolímeros se pueden usar en mezcla con otros materiales, tales como almidón, gelatina, o plastificantes de los mismos, para proporcionar revestimientos o películas, materiales espesantes, aprestos para urdimbre, o similares. Los homopolímeros con otros materiales formadores de película, tal como resinas vinílicas y acrílicas, se pueden pigmentar o teñir para proporcionar revestimientos decorativos sobre sustratos tales como productos textiles, cuero, papel, madera, o sobre superficies de metal o vidrio. Aparentemente, estos homopolímeros son reactivos con, y se pueden combinar con los productos de condensación aminoplásticos formadores de resina, tal como aquellos de urea/formaldehído o los condensados de triazínformaldehído, incluyendo melamina/formaldehído. En algunos casos, la inclusión de estos homopolímeros de la presente invención puede servir para aumentar la resistencia del producto, y la resistencia del mismo al agua, cuando se usan en cantidades de aproximadamente 5 a 15%, basado en el peso del condensado de aminoplasto.

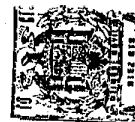
Los copolímeros que contienen una proporción grande del compuesto de fórmula (III') se pueden usar para los mismos fines que se acaban de mencionar, siempre que sean solubles en agua, por ejemplo como aprestos de urdimbre, aglutinantes en el revestimiento mineral del papel, resinas para resistencia del papel en húmedo, enmascaradores y floculantes. Sin embargo, los copolímeros solubles en agua e insolubles en agua que contienen de aproximada-



mente 0,5 a 20% en peso, o más, de uno o más de los com-  
puestos de fórmula (III') con diversos comonomeros, se  
adaptan para proporcionar materiales valiosos para revesti-  
miento e impregnación, los cuales se pueden pigmentar o  
5 no, y pueden contener plastificantes o no; y, en el caso  
de los copolímeros de emulsión, se adaptan para propor-  
cionar pinturas valiosas a base de agua.

Son ejemplos de plastificantes que se pueden  
usar el ftalato de dibutilo, ftalato de bencilo/butilo,  
10 fosfato de trifenilo, adipato de di-n-hexilo, abietato de  
metilo, glicolato de etilo/ftalilo/etilo, fosfato de tri-  
butilo, ftalato de diisooctilo y mono-ricinoleato de gli-  
cerina. Entre los ejemplos de pigmentos se incluyen el ne-  
gro de humo, dióxido de titanio, azul ultramar, cromato de  
15 plomo, azules y verdes de ftalocianina de cobre, cromato  
de cinc, óxido de cinc, arcillas, carbonato cálcico, car-  
bonato de plomo, y sulfato de bario, óxidos de hierro, to-  
luidinas, azul Prusia, amarillo de cromo, colores orgáni-  
cos de rojo para, rojo de litol, rojo de cadmio, y óxido  
20 de cromo.

Los copolímeros que contienen al menos 1%, y  
preferiblemente de 5 a 20% en peso de un compuesto de  
fórmula (III'), con acrilato de etilo, acrilato de buti-  
lo o similares, se pueden usar para reducir el encogimien-  
25 to de la lana. Para este fin, se pueden aplicar en disper-  
siones acuosas de concentración comprendida entre 10 y  
30%, de manera que sobre la tela de lana se deposite apro-  
ximadamente de 5 a 15% en peso del copolímero. Después  
de secar, la tela tratada se puede calentar a de 115,6 a  
30 176,7°C, durante un período de 0,5 a 15 min. Los copolí-



meros que se acaban de describir, que tienen temperaturas  
aparentes de transición de segundo orden de aproximadamen-  
te -40 a aproximadamente +20°C, conteniendo de 0,5 a 5%,  
o incluso hasta 10 ó 20% en peso de unidades derivadas de  
5 un monómero de fórmula (III'), pueden servir también como  
excelentes aglomerantes para telas no tejidas, de todos los  
tipos de fibras o filamentos naturales y sintéticos, he-  
chos por deposición al aire, cardado o tratamiento en  
abridora garnett de las fibras o filamentos, tales como  
10 aquellos de rayón, lana, acetato de celulosa y otros és-  
teres y éteres, resinas vinílicas, polímeros de acriloni-  
trilo, poli(tereftalato de etilénglicol), vidrio, y otras  
fibras minerales, etc. Para este fin, se pueden usar en  
proporción de 5 a 150% en peso de aglutinante, basado en  
15 el peso de la fibra, o incluso de tanto como 400%, basado  
en la misma. El material fibroso tratado se debe secar y  
someter después a cocción tal como a de 115,6 a 176,7°C,  
durante un período de 0,5 a 30 min, para curar el políme-  
ro sobre el mismo. Unas dispersiones acuosas similares,  
20 preparadas por copolimerización en emulsión de un monóme-  
ro de fórmula (III') con ésteres acrílicos, y especial-  
mente acrilato de butilo o acrilato de etilo, se pueden  
usar, con o sin pigmento, para el revestimiento primario  
del cuero. También se pueden usar como aglutinantes, en  
25 el revestimiento mineral del papel. Los copolímeros de  
acrilonitrilo, especialmente aquellos que contienen de  
75 a 90% de acrilonitrilo, con un compuesto de fórmula  
(III) o (III'), se pueden usar como materiales formado-  
res de fibra y de película, que se adaptan para ser hila-  
30 dos o sometidos a colada, para formar fibras y películas



1965

que se caracterizan por tener una capacidad modificada de  
recepción de tintes. Los copolímeros de un compuesto de  
fórmula (III) o (III') con ácido acrílico o ácido metacrí-  
lico, o copolímeros de los mismos con una vinilpiridina,  
5 cuando se incluyen en masas fundidas o soluciones de polí-  
meros de acrilonitrilo que contienen de 75 a 90% de acri-  
lonitrilo, tales como copolímeros de los mismos con cloru-  
ro de vinilo, acetato de vinilo o similares, se pueden  
usar también para modificar las propiedades de tinción  
10 de fibras y películas formadas a partir de los mismos.

Las soluciones tanto los de homopolímeros como  
de los copolímeros de la presente invención se pueden  
usar en preparaciones cosméticas, y especialmente en pul-  
verizaciones para fijar el cabello femenino después de  
15 ondularlo. También se pueden mezclar los copolímeros con  
otras resinas, tales como los productos de condensación  
aminoplásticos formadores de resina, antes mencionados;  
resinas vinílicas o acrílicas tales como poliestireno, po-  
licloruro de vinilo, polimetacrilato de metilo; resinas  
20 alcídicas; ésteres de celulosa; y otras; para formar va-  
riosas composiciones para revestimiento.

Los polímeros solubles en agua que contienen  
unidades de un compuesto de fórmula (III') se pueden usar  
como aderezos, aprestos o acabados para productos texti-  
25 les, cuero, papel y materiales plásticos, y que, debido a  
su solubilidad en agua, se pueden eliminar fácilmente, tal  
como en el lavado por frotamiento de una tela tejida des-  
pués de tejer, o se pueden convertir en un revestimiento,  
acabado o similar, permanente, insoluble en agua, resis-  
30 tente a los disolventes orgánicos, y resistentes al calor,



sobre cualquiera de los sustratos mencionados, mediante una operación de cocción a temperatura comprendida entre 115,6 y 176,7°C, durante un período de 0,5 a 30 min, aproximadamente. Por ejemplo, el ácido acrílico o metacrílico se puede copolimerizar con de 0,5 a 20% en peso de un compuesto de fórmula (III'), con o sin otro u otros comonomeros adicionales que no necesitan ser hidrófilos, tal como un éster de uno de los ácidos, como acrilato de etilo, metacrilato de metilo, etc., y neutralizar el copolímero con hidróxido amónico, sódico, potásico o de litio, para proporcionar una sal copolimérica neutra o alcalina adaptada para su uso como aglutinante, especialmente para sistemas acuosos, tales como los que se usan para el estampado textil o para aprestos de telar, la cual sal, después de secarse sobre el producto textil, se puede insolubilizar y hacer permanente por cocción a de 115,6 a 176,7°C.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de los métodos que se pueden usar para preparar los monómeros y polímeros de la presente invención, y para hacer uso de los mismos, expresándose las temperaturas en grados centígrados y las partes y tantos por ciento en peso, salvo que se indique otra cosa.

#### Ejemplo 1.

##### 25 (a) N-(beta-metacriloxietil)-2-morfolinona por acilación

Se añaden gota a gota con agitación, durante un período de 45 min, 115 g de cloruro de metacrililo en 100 ml de cloruro de metileno a una solución de 145 g de N-(beta-hidroxietil)-2-morfolinona, 202 g de trietilamina y 0,2 g de hidroquinona en 600 ml de cloruro de meti-

313065



1965

leno seco. Se forma un sólido blanco casi inmediatamente después de la adición del cloruro de ácido. La temperatura se mantiene a 25°C, con enfriamiento periódico. Después de agitar 15 min, se filtra la solución y se lava el sólido con 100 ml de cloruro de metileno. Los filtrados combinados se someten a separación bajo presión reducida; el residuo líquido obtenido se trata con 1 litro de éter, se agita enérgicamente y se deja reposar durante la noche.

La solución resultante, transparente y de color naranja, se decanta del residuo semisólido de clorhidrato de amina, y se somete a separación bajo presión reducida. El residuo viscoso, que pesa 175,7 g, se destila bajo presión reducida, por una columna Vigreux de 15,3 cm. Se obtienen 118 g de N-(beta-metacriloxietil)-2-morfolinona, punto de ebullición = 136-143°C/0,2-0,4 mm Hg.

Análisis:

% calculado para  $C_{10}H_{15}O_4N$ : C, 57,33; H, 7,09; N, 6,57.

% hallado: C, 55,85; H, 7,03; N, 6,65.

(b) N-(beta-metacriloxietil)-2-morfolinona por transesterificación

En un matraz de fondo redondo, de 500 ml, provisto de una rama lateral cerrada por una tapa de goma para suero, y equipado con una columna Vigreux de 41 cm provista de una cabeza isotérmica de destilación, controlada magnéticamente, se dispone una solución de 72,6 g de beta-hidroxietil-2-morfolinona, 150 g de metacrilato de metilo, 1,0 g de di-beta-naftol (esta denominación se refiere al alfa, alfa'-metilén-bis(beta-naftol)), y 1,0 ml de metóxido sódico al 25% en metanol. La solución se lleva a reflujo, y el destilado, de punto de ebullición me-



nor que 67°C, se recoge durante un período de 2,5 horas. Durante la primera hora se añaden a la solución de reacción dos porciones alicuotas de 0,5 ml de solución adicional de NaOCH<sub>3</sub>, empleando una aguja hipodérmica.

5                   Después se añaden a la mezcla de reacción 1,25 g de clorhidrato de trietilamina y 1,0 g del éter monometílico de la hidroquinona. El exceso de metacrilato de metilo se somete a separación a presión reducida, y después se destila el producto a 156-163°C/0,5 mm Hg. Se obtienen  
10 60 g de N-(beta-metacriloxietil)-2-morfolinona, contaminada por una pequeña cantidad del alcohol original, pero el producto es lo suficientemente puro para la mayoría de los fines.

Análisis:

15 % calculado para C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>: C, 56,33; H, 7,09; N, 6,57.  
% hallado: C, 56,16; H, 7,12; N, 6,65.

Ejemplo 2

N-[beta-(4-pentenoíloxi)etil]-2-morfolinona

20                   En un matraz de 500 ml, de fondo redondo y de una sola boca, provisto de una columna Vigreux de 41 cm equipada con una cabeza isotérmica de destilación, controlada magnéticamente, se disponen 145,2 g de N-(beta-hi  
droxietil)-2-morfolinona, 180,7 g de 4-pentenoato de meti  
25 lo y 1,4 g de titanato de tetraisopropilo. La solución se lleva a reflujo, usando en el baño una temperatura de 140-160°C, y se recoge el destilado que hierve a menos de 72°C. Después de 6 horas, la mezcla se destila a presión reducida, produciendo 202 g (rendimiento del 90%)  
30 del producto, punto de ebullición = 158-164°C/0,5 mm Hg;



$$n_D^{26} = 1,4780.$$

Análisis:

% calculado para  $C_{11}H_{17}NO_4$ : C, 58,13; H, 7,54; N, 6,16;  
O, 28,16.

5 % hallado: C, 58,18; H, 7,54; N, 6,02; O, 28,09.

### Ejemplo 3

#### N-(beta-acriloxietil)-2-morfolinona

A una solución de 145 g de N-(beta-hidroxietil)  
10 -2-morfolinona, 202 g de trietilamina y 1,0 g de p-metoxi  
fenol en 600 ml de cloruro de metileno seco, se añade una  
solución de 90,5 g de cloruro de acrililo en 100 ml de clo  
ruro de metileno, durante un período de 20 min. La tempe  
ratura de reacción se mantiene en aproximadamente 25-30°C.  
15 Después de la adición, la mezcla de reacción se agita du  
rante 1 hora a 26°C, y después se filtra. El filtrado se  
somete a separación bajo presión reducida, y el residuo  
resultante se recoge en 1 litro de éter, y se filtra. La  
eliminación del éter bajo presión reducida, seguida por  
20 destilación, produjo 96 g (48%) de N-(beta-acriloxietil)  
-2-morfolinona, punto de ebullición = 136-140°C/0,4 mm  
Hg;  $n_D^{26} = 1,4856$ . La titulación con ácido perclórico en  
ácido acético glacial da un peso equivalente de 196,0  
(calculado, 199,2).

25

### Ejemplo 4

Para producir N- $\beta$ -(3-pentenoíloxi)propil/  
-3,3-dimetil-2-morfolinona se puede seguir el método del  
Ejemplo 2, usando 187,3 g de N-(beta-hidroxipropil)-3,3-  
30 dimetil-2-morfolinona, 180,7 g de 3-pentenoato de metilo



y 1,4 g de titanato de tetraisopropilo.

#### Ejemplo 5

5 Para producir N- $\beta$ -(crotonoxi)propil- $\gamma$ -5-me-  
til-2-morfolinona se puede seguir el Ejemplo 2, pero  
usando, en lugar de los materiales mencionados en aquel  
ejemplo, 173,2 g de N-( $\beta$ -hidroxipropil)-5-metil-2-morfoli-  
nona, 158,2 g de crotonato de metilo y 1,7 g de titanato  
de tetrabutilo.

10

#### Ejemplo 6

(a) Se dejó reaccionar óxido de etileno (44 g)  
con 106,1 g de diglicolamina ( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ ) en un auto-  
clave de acero inoxidable (provisto de un agitador eficaz)  
15 durante un período de 90 min, a temperaturas comprendidas  
entre 150 y 175°C. La destilación de la mezcla de reacción  
dio 55,3 g (37%) de  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{N(H)C}_2\text{H}_4\text{OH}$ , en forma de lí-  
quido incoloro, punto de ebullición = 121-123°C/0,30-0,35  
mm Hg;  $n_D^{26} = 1,4736$ ; equivalente de neutralización ( $\text{HClO}_4$   
20 en ácido acético) = 149,1 (calculado, 149,2).

#### Análisis:

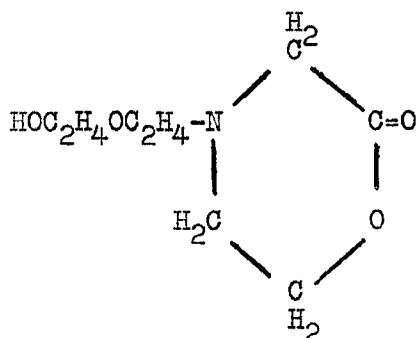
% calculado para  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ : C, 48,31; H, 10,13; N, 9,39.

% hallado: C, 48,15; H, 10,18; N, 9,57.

(b) Una solución de 94,5 g de ácido cloroacéti-  
25 co en 160 ml de agua se neutralizó con aproximadamente 80  
g de solución de hidróxido sódico al 50%. Se añadió N-(be-  
ta-hidroxietil)-diglicolamina (149,2 g), obtenida en la  
parte (a), y la solución resultante se calentó a reflujo.  
El reflujo se continuó durante 5 horas, durante las cua-  
30 les descendió el pH de la solución hasta un valor cons-



tante de 6,3. Se añadió alcohol isooctílico (300 ml), y el agua se eliminó por destilación azeotrópica. Se filtró la solución, y el alcohol isooctílico se eliminó por destilación bajo presión reducida. El residuo líquido viscoso se destiló, usando un aparato de destilación molecular de "con barrido de película", que funcionaba a 200°C y a una presión de 0,4 mm Hg. Se obtuvo un líquido amarillo viscoso (118 g) (62%);  $n_D^{26} = 1,4868$ . La redestilación de una pequeña muestra de este material dio N-(diglicol)-2-morfolinona de fórmula



en forma de líquido amarillo; punto de ebullición = 170-171°C/0,45 mm Hg;  $n_D^{26} = 1,4880$ .

Análisis:

% calculado para  $C_8H_{15}O_4N$ : C, 50,74; H, 7,99; N, 7,40.

% hallado: C, 50,83; H, 8,15; N, 7,56.

(c) Para producir N-(acriloxietoxietil)-2-morfolinona, el producto de la parte (b) se puede hacer reaccionar con acrilato de metilo, en relación molar 1:1, por el método del Ejemplo 1(b).

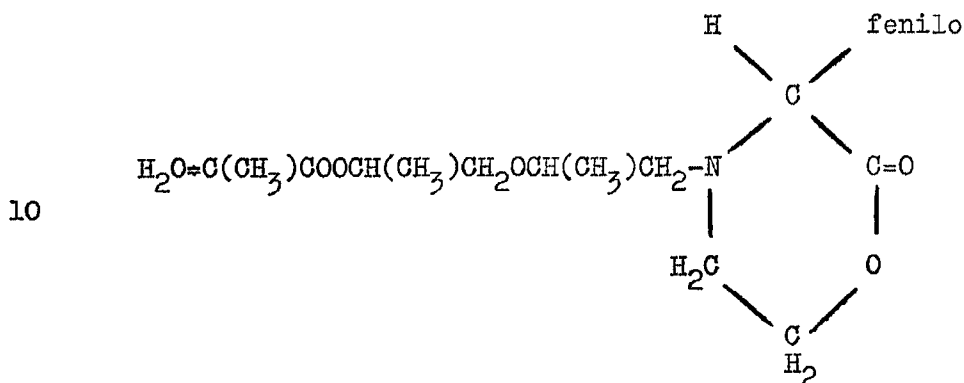
#### Ejemplo 7

Se puede seguir el método del Ejemplo 1(b),

311087

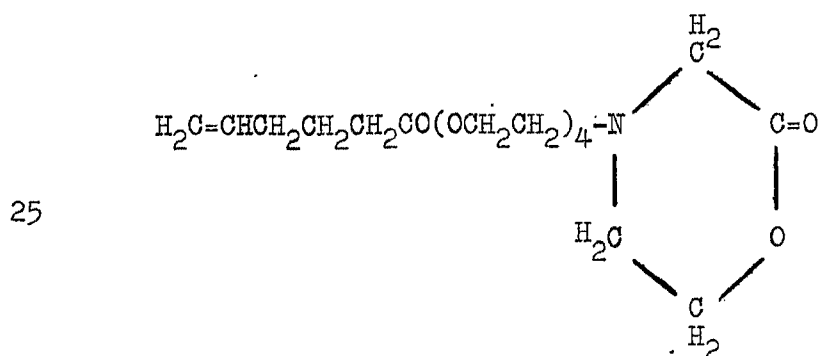


usando como materiales de partida 146,7 g de N-[beta-  
 (hidroxipropoxi)propil]-3-fenil-2-morfolinona, 150,0 g  
 de metacrilato de metilo, y 2,0 ml de metóxido sódico al  
 25% en metanol, para producir N-(metacriloxipropoxipropil)  
 5 -3-fenil-2-morfolinona de fórmula:



15 Ejemplo 8

Se puede seguir el método general del Ejemplo  
 2, pero usando 277,3 g de N-(hidroxietoxietoxietoxietil)-  
 2-morfolinona, 203,0 g de 5-hexenoato de metilo y 1,4 g  
 de titanato de tetraisopropilo, para producir N-(5-hexe-  
 20 noíloxietoxietoxietoxietil)-2-morfolinona, de fórmula



30 Ejemplo 9

(a) Se hidroliza el producto del Ejemplo 2, ca-



lentando con agua a 80-100°C durante 1 hora. La eliminación del agua, bajo presión, permite conseguir un rendimiento esencialmente cuantitativo de N-[beta-(4-pentenoíloxi)-etil]-N-beta-hidroxietil-glicina. La recristalización con acetona da un sólido blanco; punto de fusión = 76,7°C; equivalente de neutralización = 246 (calculado, 245,3).

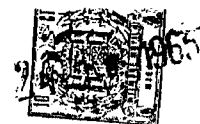
Análisis:

% calculado para  $C_{11}H_{19}O_5N$ : C, 53,86; H, 7,81; N, 5,71.

10 % hallado: C, 54,38; H, 7,72; N, 5,77.

(b) Se agitó durante 15 horas, a temperatura ambiente, una mezcla de 25,0 g de N-(beta-metacriloxietil)-2-morfolinona y 75,0 g de agua. La neutralización de una muestra de 1,06 g de esta solución requirió 12,80 ml de hidróxido sódico 0,1 N (calculado, 12,40 ml). El ligero exceso de base necesaria para la neutralización indica muy probablemente algo de hidrólisis del éster acíclico.

(c) De forma similar, se pueden obtener las glicinas análogas por hidrólisis de cada uno de los productos de los ejemplos 3 a 9. El derivado análogo de N-hidroxiálcohol-glicina se produce por hidrólisis del producto del Ejemplo 1(a), y el producto de hidrólisis se polimeriza directamente, sin aislar el monómero hidrolizado. La titulación del hidrolizado, antes de la polimerización, da un equivalente de neutralización de 238 (calculado, 231). El producto de polimerización es soluble en agua, y se puede usar como apresto de hilos de carácter tanto hidrófilo (rayon, algodón) como hidrófobo (nylon, saran), para proporcionar hilos con aprestos, que tienen poca o ninguna tendencia a desarrollar cargas



electrostáticas, y de los cuales se puede eliminar fácilmente el apresto en las operaciones normales de lavado por frotamiento.

#### Ejemplo 10

5

Una solución que comprende 477 g de metacrilato de metilo, 205 g de acrilato de etilo, 17,5 g de N-(beta-metacriloxietil)-2-morfolinona y 0,7 g de azodiisobutironitrilo, se añade en el transcurso de 1,5 horas a un recipiente de reacción que contiene 1050 g de tolueno, manteni-  
do entre 90 y 100°C mediante calentamiento exterior. La  
agitación y calentamiento se continúan durante un período  
de 8 horas, con adiciones periódicas de 0,7 partes de  
azodiisobutironitrilo en la 2ª, 4ª y 6ª hora. Con aproxi-  
madamente 40% de sólidos resinosos, la viscosidad de la  
solución resultante fue de 8,8 poises.

Por colada, se obtienen películas de este polímero de 0,127 mm en húmedo, sobre acero desengrasado, secado al aire y cocido a 150°C durante 30 min. La adhesión  
de esta película al cuchillo es buena. También se obtienen por colada películas sin pigmentar sobre una imprimación alcídica (Duraplex G-57), y se cuecen a 150°C durante 30 min. Tales películas muestran una excelente adhesión entre revestimientos al sustrato. En todos los casos, los polímeros comparables, sin el monómero de morfolinona, son mucho menos adhesivos tanto al acero laminado en frío como al acero con imprimación alcídica.

#### Ejemplo 11

30

Se prepara un copolímero de 136 partes de meta-



196

5 crilato de metilo, 204 partes de metacrilato de butilo y 10,5 partes de N- $\beta$ -(4-pentenoíloxi)etil-2-morfolinona, a 94-97°C, en tolueno, con azodiisobutironitrilo como catalizador. La solución polimérica resultante muestra una viscosidad de 223 centipoises a 25°C.

10 Se aplican películas de esta solución polimérica transparente a una variedad de sustratos. Sobre acero laminado en frío, este polímero se cuece a 150°C durante 30 min, y en otros casos a 120°C durante 30 min. En ambos casos, la adhesión de estas películas al sustrato (tal como se mide por la adhesión al cuchillo), tanto en húmedo como en seco, es superior a la de polímeros de control sin el monómero de morfolinona.

#### 15 Ejemplo 12

20 Se prepara un polímero siguiendo el método del Ejemplo 11, a partir de 58,2 partes de metacrilato de butilo, 38,8 partes de metacrilato de metilo, y 3,0 partes de N-(beta-metacriloxietil)-2-morfolinona. Este polímero, cuando se aplica en forma de película transparente al aluminio o a sustratos imprimados con resina alcídica, y se cuece a 150°C durante 30 min, muestra una adhesión de buena a excelente, tanto en húmedo como en seco.

#### 25 Ejemplo 13

30 Se prepara una dispersión acuosa de un copolímero de emulsión de la forma siguiente: la polimerización se efectúa en un matraz de 1 litro, de 3 bocas, provisto de un agitador de poli(tetrafluoretileno), condensador de agua y termómetro. Sobre la reacción se mantiene una

313065



atmósfera de nitrógeno.

La mezcla de polimerización se prepara por adición de los componentes en el siguiente orden:

	<u>Mezcla de reacción</u>	<u>Cantidad</u>
5	Agua desionizada	570 ml
	Diisobutilfenoxipoli(40)etoxietanol	17,1 g de solución al 70%
	N-(beta-metacriloxietil)-2-morfolina	4,0 g
	Acrilato de etilo	132,0 g
10	Metacrilato de metilo	64,0 g

Iniciador

	Persulfato amónico	0,20 g disueltos en 10 ml de agua
	Sulfhidrato sódico	0,2 g disueltos en 10 ml de agua
15	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (solución al 0,1%)	2,0 ml

Después de la adición de agua, dispersante y monómeros, la mezcla se agita para promover la emulsificación, y se ajusta la temperatura a 14°C con un baño de hielo. Después de esto se añade el iniciador redox. La iniciación tiene lugar poco después y está seguida por un aumento de la temperatura hasta 46°C.

La dispersión se "expulsa" por adición de 0,2 ml de hidroperóxido de terc-butilo y 0,05 g de sulfhidrato sódico en 5 ml de H<sub>2</sub>O, en este orden, después de elevar hasta 55°C la temperatura de la dispersión, con un baño de agua caliente. La temperatura se eleva después 5°C durante un período de 12 min.

Se añade un segundo "agente de expulsión", pero no se observa más desprendimiento de calor. Después se en



fría la dispersión a temperatura ambiente, se filtra a través de una gasa rectilínea, y se embotella.

Características de la dispersión

	pH final	3,2
5	% de sólidos	24,7%
	% de conversión	95,0%

Esta dispersión se filtra bajo condiciones adecuadas, y las películas obtenidas por revestimiento y secado a temperatura ambiente resultan tener una adhesión excelente a la madera y sustratos alcídicos brillantes, tanto en húmedo como en seco. Los polímeros de control, sin el monómero de morfolinona, son muy inferiores a este respecto.

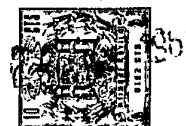
15 Ejemplo 14

Se puede seguir el siguiente método para el revestimiento mineral de papel:

a) La dispersión acuosa del copolímero de emulsión del Ejemplo 13 se ajusta a un pH de aproximadamente 9 con hidróxido amónico, y se diluye hasta una concentración de sólidos de aproximadamente 24%.

b) Se mezclan 80 partes de arcilla fina para revestimiento (caolín), 20 partes de dióxido de titanio y 0,2 partes de hexametáfosfato sódico en 23 partes de agua, y se añade 0,2% (basado en el peso de la arcilla) de hidróxido sódico, para ajustar el pH a 9. La mezcla así obtenida se añade a 50 partes de la dispersión acuosa obtenida en la parte a).

Después se reviste con la composición un tablero de virutas presadas seco (de 0,43 mm de espesor), me-



diante una varilla con arrollamiento de alambre, del nº  
12. Así se aplican sobre una superficie aproximadamente  
de 25 a 30 g de la composición para revestimiento (peso  
en seco) por m<sup>2</sup> de tablero. El tablero revestido se seca  
5 en una estufa, mediante aire calentado a 85°C, durante un  
período de 45 a 60 seg. Después se somete a calandrado me-  
diante rodillos, a temperatura ambiente, a una presión de  
9 kg/cm lineal. El tablero revestido tiene una superficie  
buena y lisa, que recibe muy bien la tinta, y que es re-  
10 sistente al manchado por tintas pegajosas.

#### Ejemplo 15

Se puede seguir el siguiente método para esmal-  
tar conductores eléctricos:

15 a) Prepárese una solución acuosa al 5% del pro-  
ducto de hidrólisis, del tipo de N-hidroxiálcohol-glicina,  
del monómero de morfolinona del Ejemplo 6(c) (Ejemplo  
9(c)), y añádase N-metoximetilmetacrilamida para propor-  
cionar una concentración de esta última igual al 8% en la  
20 solución. Caliéntese a 45°C una solución de 1 parte de  
sulfato de laurilo y 0,3 partes de persulfato amónico en  
135 partes de agua, y mézclese, en atmósfera de nitrógeno,  
con una solución de 0,5 partes de piro-sulfito sódico,  
25 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en 15 partes de agua. Introdúzcanse después si-  
multáneamente en esta solución caliente, durante un pe-  
ríodo de 3 horas, una mezcla de 65 partes de acrilonitri-  
lo, 31 partes de acrilato de butilo y 0,5 partes de dode-  
cilmercaptano, así como 50 partes de la solución previa-  
mente preparada de la metacrilamida y de la morfolinona  
30 hidrolizada, manteniendo durante la polimerización así



196

efectuada una temperatura de 45-50°C. Manténgase a 45-60°C durante otras 2 horas, para completar la polimerización. El látex que se forma se puede liberar después de cualquier residuo de monómeros sin reaccionar, bajo vacío y con agitación.

b) Añádanse 8 partes de dimetilformamida al látex así preparado, y guíense a través del baño del látex uno o más alambres de cobre, varias veces, de 3 a 6 veces. Caliéntese el alambre revestido, después de cada pasada a través del baño, haciéndolo pasar por un tubo de secado a una temperatura de 280°C, a una velocidad de 6 a 10 m/min.

#### Ejemplo 16

En el transcurso de 1 a 1,5 horas, se puede añadir una mezcla de 300 g de metacrilato de metilo, 177 g de viniltolueno, 200 g de metacrilato de 2-etilhexilo y 23 g de N-[3-(crotonoxi)propil]-5-metil-2-morfolinona (Ejemplo 5) y 0,8 g de azodiisobutironitrilo, a un recipiente de reacción que contiene 1050 g de xileno, mantenido entre 90 y 100°C mediante calentamiento exterior, continuándose la agitación y calentamiento durante un periodo de 8 horas, con adiciones periódicas de 0,7 partes de azodiisobutironitrilo en la 2ª, 4ª y 6ª hora.

Se pueden obtener por colada películas húmedas de este polímero, de 0,13 mm, sobre acero desengrasado; se car al aire y cocer a 150°C durante 30 min, para formar revestimientos adherentes protectores sobre el mismo.

#### Ejemplo 17

En el transcurso de 1 a 1,5 horas, se puede añ



dir una mezcla de 200 g de acetato de vinilo, 100 g de cloruro de vinilo, 150 g de estireno, 230 g de acrilato de butilo y 20 g de N-[beta-(3-pentenoíloxi)propil]-3,3-dimetil-2-morfolinona (véase Ejemplo 4) y 0,75 g de azodiisobutironitrilo, a un recipiente de reacción que contiene 1050 g de xileno, mantenido entre 90 y 100°C mediante calentamiento exterior, continuándose la agitación y calentamiento durante un período de 8 horas, con adiciones periódicas de 0,7 partes de azodiisobutironitrilo en la 2ª, 4ª y 6ª hora.

Se pueden obtener por colada películas húmedas de este polímero, de 0,13 mm, sobre acero desengradado; secar al aire, y cocer a 150°C durante 30 min, para proporcionar revestimientos adherentes protectores sobre el mismo.

#### Ejemplo 18

Para la aglomeración de telas no tejidas se puede seguir el siguiente método:

a) Se puede preparar una dispersión acuosa de un copolímero de emulsión por el método del Ejemplo 13, usando los siguientes monómeros en las proporciones expuestas:

N-(5-hexenoíloxi)etoxietoxietil)-2-morfolinona (véase el Ejemplo 7)	10 g
Acrilato de etilo	80 g
Acrilamida	5 g
N-metilolacrilamida	5 g

b) Impréguese una tela no tejida, formada por varias capas de fibras cardadas de rayon de viscosa, con

313065



capas alternativas, dispuestas transversalmente unas res-  
pecto a otras, con la dispersión ácida del polímero así  
obtenido, de forma que el conjunto tenga un peso de 85  
g/m<sup>2</sup>, para proporcionar una captación en húmedo de apro-  
ximadamente el 200%. Séquese en el aire ambiente durante  
unos pocos minutos, y caliéntese después la trama impreg-  
nada a aproximadamente 150°C durante aproximadamente 5  
min, para producir una tela que está bien aglomerada y  
que sea resistente al lavado, así como a la limpieza en  
seco.

#### Ejemplo 19

Se pueden preparar soluciones acuosas de homo-  
polímeros de cada uno de los productos monoméricos de hi-  
drólisis obtenidos en el Ejemplo 9(b) y (c), calentando a  
50°C soluciones acuosas de los respectivos productos de  
hidrólisis al 10%, añadiéndose a las soluciones 2 ppm de  
persulfato amónico. Se pueden dar aprestos a hilos de al-  
godón, rayón, lana, nylon y acetato de celulosa, haciéndo-  
los pasar por soluciones acuosas de los polímeros obteni-  
dos tal como se acaba de describir, después de diluir las  
soluciones hasta una concentración del 3% y de neutrali-  
zarlos parcialmente con hidróxido sódico, siendo la neutra-  
lización insuficiente para hacer que la viscosidad de las  
soluciones neutralizadas exceda a 35 centipoises a tempe-  
ratura ambiente. Los aprestos se pueden eliminar fácilmen-  
te al lavar por frotamiento las telas obtenidas de la for-  
ma normal.

#### Ejemplo 20

a) Se puede seguir el método del Ejemplo 1(b),



usando 106,6 g de N-(beta-hidroxietil)-3,3-pentametilén-2-  
morfolinona, 150 g de metacrilato de metilo, 1,0 g de  
di-beta-naftol y un total de 20 ml de metóxido sódico al  
25% en metanol, para producir 133,7 g de N-(beta-metacrilo  
5 xietil)-3,3-pentametilén-2-morfolinona.

b) Por el método del ejemplo 12 se puede formar  
un copolímero con una mezcla de 10 g del producto de la  
parte a) de este ejemplo, 15 g de viniltolueno, 55 g de  
cloruro de vinilideno y 20 g de acrilato de etilo. El lá-  
10 tex se puede usar para formar pinturas a base de agua, pa-  
ra el revestimiento protector de madera, metales imprima-  
dos con resinas alcídicas, y paneles de madera imprimados  
con resinas alcídicas.

La presente solicitud que corresponde a la pre-  
15 sentada en los Estados Unidos de América, el 19 de Mayo  
de 1.964, bajo el número 368.737, se acoge a los benefi-  
cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad  
Industrial.

20

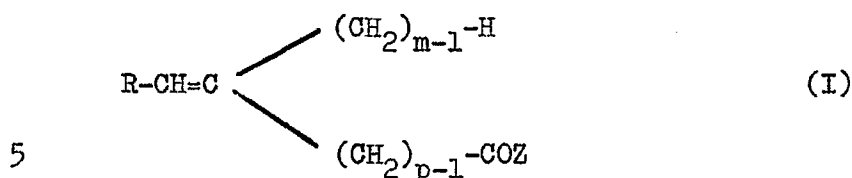
#### N O T A

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

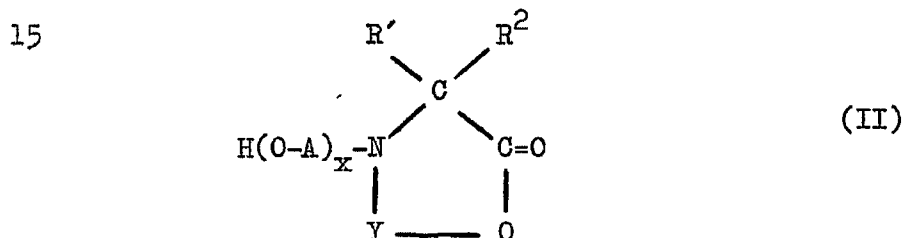
1.- Un procedimiento para preparar ésteres hete-  
rocíclicos de ácidos carboxílicos insaturados, caracteri-  
30 zado por hacer reaccionar un compuesto que tiene la fórmu

24 JUL 1965

la general:



10 en la que R es H o metilo, Z es un átomo de halógeno, o el radical -OR<sup>o</sup>, en el que R<sup>o</sup> es el radical hidrocarbonado de un alcohol, m es un número entero que tiene un valor de 1 a 3, y p es un número entero que tiene un valor de 1 a 4, con la condición de que, cuando p es mayor que 1, m es 1 y, cuando m es mayor de 1 R es H, con una 2-morfolinona N-sustituída que tiene la fórmula



20 en la que A es un grupo alcohileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, R' tomado separadamente es H, un grupo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alcohilo, o fenilo, R<sup>2</sup> tomado separadamente, es H o un (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) - alcohilo, R' y R<sup>2</sup>, tomados conjuntamente, forman un grupo cíclico hidrocarbonado (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>) con el

25 átomo de C contiguo, Y es un grupo alcohileno que tiene 2 ó 3 átomos de carbono, teniendo A e Y al menos dos átomos de carbono en una cadena entre los átomos de O y N contiguos y x es un número entero que tiene un valor de 1 a 4, formando de este modo un éster heterocíclico que

30 tiene la fórmula

313065





un metóxido o etóxido alcalino.

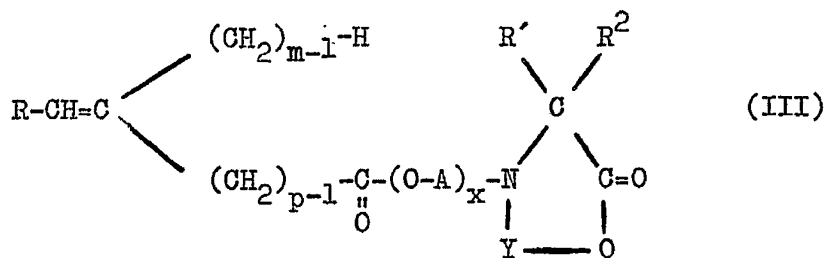
7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva a cabo a temperatura de aproximadamente 100° a aproximadamente 130°C.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que cuando se utiliza un reaccionante de fórmula (I) en la que Z es un átomo de halógeno, la reacción se lleva a cabo a temperaturas de aproximadamente de -10°C. a aproximadamente 130°C. en presencia de una base orgánica o inorgánica.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente inerte.

10.- Un procedimiento para preparar polímeros de ésteres heterocíclicos de ácidos carboxílicos insaturados, caracterizado por (I) homopolimerizar un éster heterocíclico que tiene la fórmula

20

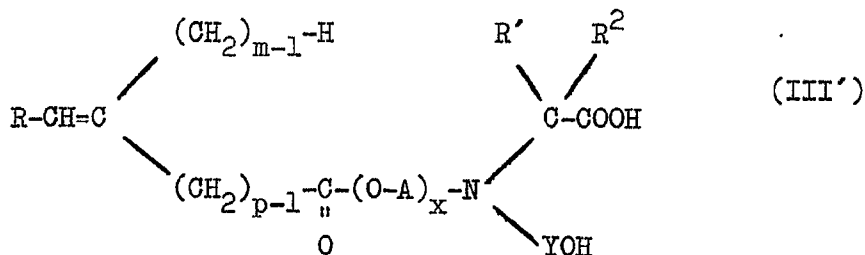


25

o su producto de hidrólisis que tiene la fórmula



1955



5

donde R es H o metilo, R', tomada separadamente es H, un (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alcoholo o fenilo, R<sup>2</sup>, tomado separadamente es H, o un (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) alcoholo, R' y R<sup>2</sup>, tomados conjuntamente, forman un grupo cíclico hidrocarbonado (C<sub>5</sub> a C<sub>7</sub>) con el

10 átomos de C contiguo, A es un grupo alcoholeno que tiene 2 a 4 átomos de carbono, Y es un grupo alcoholeno que tiene 2 ò 3 átomos de carbono, teniendo A e Y al menos 2 átomos de carbono en una cadena entre los átomos de O y N contiguos, x es un número entero que tiene un valor

15 de 1 a 4, m es un número entero que tiene un valor de 1 a 3, y p es un número entero que tiene un valor de 1 a 4, con la condición de que, cuando p es mayor que 1 m es 1 y, cuando m es mayor que 1, R es H, o (2) copolimerizar al menos 1/2% en peso de al menos un éster heterocíclico de

20 fórmula (III) o (III') con al menos otro compuesto copolimerizable monoetilénicamente insaturado.

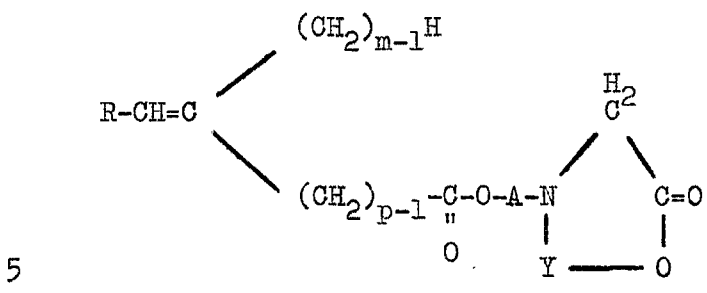
11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa utilizando técnica de solución, emulsión o

25 suspensión en presencia de un iniciador de radicales libres.

12.- Un procedimiento según las reivindicaciones 10 u 11, caracterizado por copolimerizar aproximadamente 1/2% a 30% en peso de al menos un éster heterocíclico que

30 tiene la fórmula

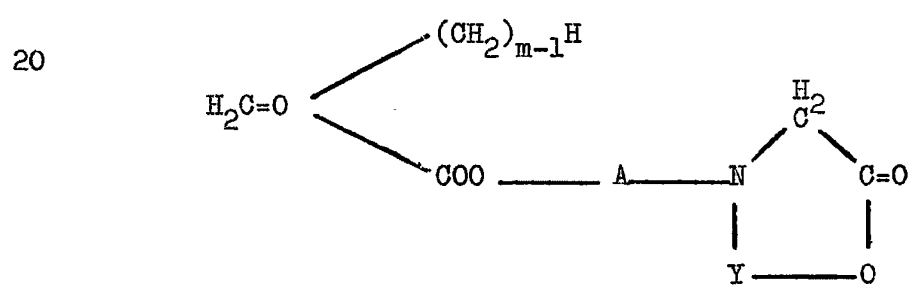
313065



10 en la que R es H o metilo, m es un número entero que tiene un valor de 1 a 3, p es un número entero que tiene un valor de 1 a 4, A es un grupo alcoholeno que tiene 2 a 4 átomos de carbono, Y es un grupo alcoholeno que tiene 2 a 3 átomos de carbono, y teniendo A e Y al menos 2 átomos de carbono que se extienden en una cadena entre los átomos de N y O contiguos, con la condición de que, cuando p es mayor que 1, m es 1, y, cuando m es mayor que 1 R es H, con al menos otro compuesto copolimerizable monoetilénicamente insaturado.

15

13.- Un procedimiento según las reivindicaciones 10 u 11, caracterizado por homopolimerizar al menos un éster heterocíclico que tiene la fórmula



25 en la que m es un número entero que tiene un valor de 1 ó 2, A es  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  o  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ , e Y es  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  o  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$  o copolimerizar aproximadamente 1/2 a 30% en peso de al menos un éster de este tipo con al menos otro compuesto copolimerizable monoetilénicamente insaturado.

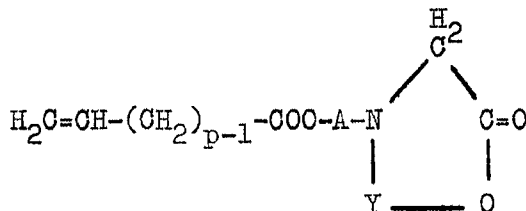
30

313065



14.- Un procedimiento según las reivindicaciones 10 u 11, caracterizado por polimerizar al menos un éster heterocíclico que tiene la fórmula

5



10 en la que p es un número entero que tiene un valor de 1 a 4, A es  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  o  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ , e Y es  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  o  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ .

15 15.- Un procedimiento para preparar ésteres heterocíclicos de ácidos carboxílicos insaturados.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

24 JUN 1965

Alberto de las Casas  
P. A.

315085