



335307

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 5 de Enero de 1.967, con el número 335.307

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS DE OXAZOLIDINAS"

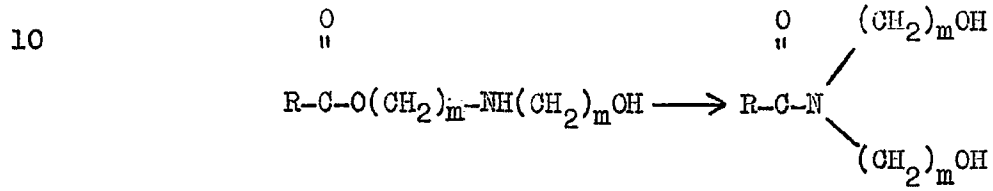
-----

En la Patente de invención de los Estados Unidos Nº. 3.037.006, del 29 de mayo de 1962, se explica la producción de N-acriloxialcoholoxazolidinas y N-acriloxialcohol-tetrahidro-1,3-oxazinas, sus polímeros, y los productos amínicos de hidrólisis de ambos monómeros y polímeros. En estos anteriores monómeros, el grupo alcohol que une el oxígeno de acriloxi al nitrógeno heterocíclico tiene de 2 a 3 átomos de carbono, prolongándose en una cade-

5

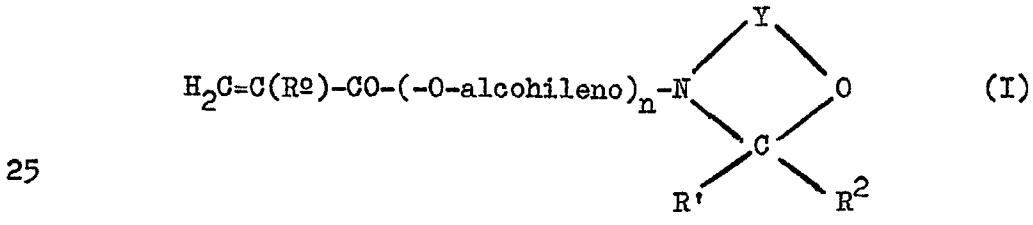


na entre los átomos de oxígeno y nitrógeno. Se ha comprobado ahora que los grupos que contienen aminas secundarias formados inicialmente y obtenidos por hidrólisis del monómero o polímero se convierten en grupos amida neutros que carecen de las valiosas propiedades del grupo amínico básico. Esta conversión, que puede denominarse un "salto intramolecular", tiene lugar muy rápidamente en condiciones de neutras a alcalinas, y puede representarse típicamente por medio de la ecuación siguiente:



15 en la que R puede representar o bien el grupo vinilo o alfa metil vinilo en el caso de los monómeros, o el residuo del polímero en el caso de los polímeros, y m es un número entero (2 ó 3).

20 Según la presente invención se producen nuevas oxazolidinas monoméricas que tienen la fórmula general:



en la que R<sup>1</sup> es H o metilo,  
 (-O-alcoholeno)<sub>n</sub> es un grupo de poli(oxialcoholeno), que tiene un peso molecular en el intervalo de 88 a 348, en el que los radicales de al

335307



5                   cohileno individuales son iguales o diferentes,  
                   y son o bien etileno o propileno,  
                   Y es etileno o propileno (es decir, etileno sus-  
                   tituido por metilo), o trimetileno,  
                   R<sup>1</sup>, cuando no está unido directamente a R<sup>2</sup>, es  
                   H, fenilo, bencilo, o un grupo alcoholo de C<sub>1</sub> a  
                   C<sub>12</sub>,  
                   R<sup>2</sup>, cuando no está unido directamente a R<sup>1</sup>, es  
 10                   H o un grupo alcoholo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, y  
                   R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cuando están unidos uno a otro direc-  
                   tamente, forman un anillo de 5 a 6 átomos de  
                   carbono con el átomo de carbono unido del ani-  
                   llo en la fórmula; o sea, el grupo de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>  
                   unidos es un grupo tetrametileno o pentametile-  
 15                   no.

Los compuestos preferidos son aquellos en los  
 que el grupo poli(oxialcoholeno) tiene un peso molecular  
 en el intervalo desde 88 a 174.

20                   En la nomenclatura empleada en la invención,  
                   la numeración de los miembros del anillo de la fórmula I  
                   es como sigue:

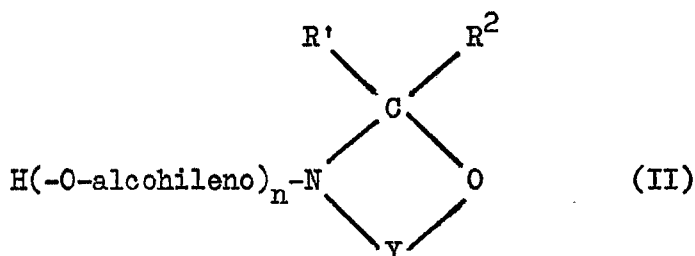


30                   Los átomos de carbono de Y en el anillo se transforman en  
                   tonces en el 4 y 5, ó 4, 5 y 6.



Los compuestos indicados anteriormente pueden prepararse por medio de la reacción de un halogenuro (y especialmente un cloruro) de ácido acrílico o metacrílico con un compuesto hidroxilado de la fórmula II que se muestra más adelante, o por transesterificación de un éster de ácido acrílico o metacrílico, tales como el metacrilato de metilo o el acrilato de metilo, con un compuesto hidroxilado de la fórmula II

10



15

en la que los símbolos son como se ha explicado anteriormente.

20

25

30

La reacción en la que se emplea el halogenuro de acrililo se lleva a cabo en un disolvente inerte adecuado, como el acetonitrilo, los éteres en general, por ej. el éter etílico y el éter etileno glicol dimetílico, y los hidrocarburos clorados, por ej. el cloroformo, y los hidrocarburos, tales como el tolueno, xileno y benceno. La reacción se lleva a cabo generalmente mezclando el alcohol de la fórmula II en el disolvente, añadiendo un exceso de una amina terciaria, tal como la trietilamina, o de un carbonato inorgánico, tal como un carbonato de metal alcalino, y añadiendo después gradualmente el halogenuro de acrililo a temperatura ambiente, con enfriamiento si se desea. La amina o el carbonato actúan como un acep-

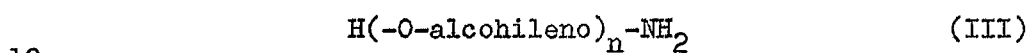
335307



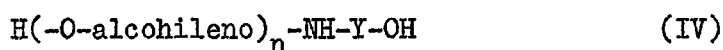
tor de halogenuro de hidrógeno.

5 La transesterificación puede realizarse esencialmente de la misma forma que la explicada en la Patente de los Estados Unidos Nº. 3.037.006, y su descripción se incorpora en esta Memoria como referencia.

Los compuestos de fórmula II pueden obtenerse haciendo reaccionar óxido de etileno u óxido de propileno con un poliéter básico de la fórmula III:



en la que los símbolos son como se ha explicado anteriormente, para producir un compuesto de la fórmula IV



15 y haciendo reaccionar después ese compuesto con un aldehído o cetona.

Los compuestos más simples de la fórmula III están disponibles en el comercio, pero todos ellos pueden obtenerse por los procedimientos explicados en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 3.110.732 y 3.161.682.

20 La reacción de un compuesto de la fórmula III con óxido de etileno u óxido de propileno puede llevarse a cabo en un autoclave a una temperatura de desde aproximadamente 0º a 200ºC, y una presión de 0 a 7 kilogramos por centímetro cuadrado (manóm.). No se necesita ningún disolvente ni se añade catalizador alguno, siendo necesario simplemente hacer pasar el óxido de alcoholeno en el poliéter básico de fórmula III, a un recipiente de reacción adecuado, con medios para mantener cualquier temperatura y/o presión que se desee o se deseen en el sistema

25

30



109 081

de reacción. Si se desea, puede emplearse de 0,1 a 10%  
en peso, basado en el peso de poliéter básico, de un al-  
cóxido de metal alcalino, tales como el metóxido o etóxi-  
do de sodio, pero esto no es esencial. La relación molar  
5 de poliéter básico a óxido de alcoholeno está generalmen-  
te en el intervalo de 1:2 a 10:1, y preferiblemente está  
en el intervalo de 2:1 a 3:1. Puede emplearse un disolven-  
te, tal como el tolueno o xileno, pero no es necesario.  
El producto puede recogerse de la mezcla de reacción por  
10 destilación.

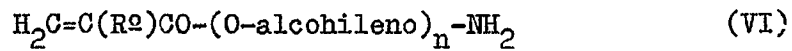
El condensado resultante de fórmula IV se ha-  
ce reaccionar con un aldehído o cetona, como por ejemplo  
cualquiera de los enumerados en la columna 2, líneas 3 a  
38, de la Patente 3.037.006, y preferiblemente formaldehí-  
15 do, para formar el alcohol de la fórmula II. La reacción  
puede efectuarse en masa, o en un disolvente inerte, como  
el xileno, benceno o tolueno, adecuado para formar un  
azeótropo con el agua, para ayudar a su separación. La  
mezcla se calienta a una temperatura de 100°C, o superior,  
20 según la presión, para destilar el agua.

Los monómeros de la presente invención, que  
tienen la fórmula I indicada anteriormente, son líquidos  
de incoloros a amarillos, y son razonablemente estables a  
temperatura ambiente, aunque, si han de almacenarse duran-  
25 te largos períodos de tiempo, es aconsejable mantenerlos  
bajo refrigeración. Estos monómeros se caracterizan por  
dos puntos de reactividad, estando el primero en el doble  
enlace de la parte de acrililo de la molécula, en virtud  
del cual los compuestos son adecuados para polimerizarse  
30 por el procedimiento típico de adición vinílica, para for



mar polímeros y copolímeros lineales. El grupo de oxazolidina cíclica es hidrolizable en condiciones ácidas, para formar una nueva sal de amina secundaria que es polimerizable.

5 Los monómeros hidrolizados son sales de aminas que tienen la fórmula general



10 en la que los símbolos son como se han indicado anteriormente. Estos monómeros no sufren conversión a una acrilamida o metacrilamida que contiene hidroxilos neutra, ni lo hacen los polímeros obtenidos a partir de VI o por hidrólisis de los polímeros de un compuesto de la fórmula I, como se describe en la Memoria más adelante. La presencia del grupo amino básico en estos polímeros les proporciona la característica de una notable adherencia a una amplia variedad de sustratos, tales como los metales desnudos, incluyendo acero, aluminio, bronce y cobre, y también metales imprimados con imprimaciones comerciales convencionales basados en condensados de aminoplastos, tales como los productos de condensación de urea-formaldehído, melamina-formaldehído, fenol-formaldehído, y sus derivados alcoholados, como los metilados a butilados, sobre resinas alquídicas, especialmente las resinas modificadas con aceites, las resinas vic-epoxídicas, y las mezclas de estos varios tipos de composiciones de recubrimiento. Además, el hecho de que los polímeros no están expuestos al "salto" intramolecular mencionado antes asegura la retención permanente del alto grado de adherencia proporcionado por el grupo amino básico. Así, los copolímeros que

15

20

25

30



contienen de 1/2% a 15% en peso de una oxazolidina o de una tetrahidro-1,3-oxazina de la fórmula I, o de una amina, o sus sales, de fórmula VI, puede emplearse como laca para automóviles, bien como imprimación, como capa inter-  
5 media o como capa superior o de acabado, o para dos cualesquiera de estas capas, o para todas ellas. Pueden emplearse también como lacas o esmaltes en utensilios domésticos, tales como estufas, frigoríficos, y similares.

Las aminas de la fórmula VI sufren más o menos  
10 rápidamente una reacción de adición de Michael, a no ser que se estabilicen por conversión a la forma de sal. Aun cuando para convertir la amina en la forma de sal puede emplearse cualquier ácido o sal ácida, se prefiere emplear,  
15 desde el punto de vista de la estabilidad frente a la adición de Michael, un ácido razonablemente fuerte, para formar la sal de la amina de la fórmula VI. Así pues, es preferible que el ácido sea uno cuyo  $pK_A$  no sea superior a 3. Al hacer referencia a la polimerización del monómero hidrolizado de la invención, se pretende aludir a una de  
20 las sales preferidas, ya que se polimerizan fácilmente por polimerización de adición vinílica, sin interferencia por una adición de Michael.

Una vez polimerizadas las sales de amina, los polímeros pueden neutralizarse por medio de bases tales  
25 como un hidróxido de metal alcalino o hidróxido de amonio, para producir la forma de base libre de los polímeros. De un modo alternativo, el ácido puede separarse de la sal de polímero por tratamiento con una resina cambiadora de aniones.

30 Así pues, como se observará más adelante, hay



dos métodos por los que pueden obtenerse polímeros que  
contienen grupos amínicos en forma de base libre, según la  
presente invención. El primero es el que se acaba de des-  
cribir, en el que una sal de amina de fórmula VI se poli-  
5 meriza, y el polímero se neutraliza después a la forma de  
base libre. El segundo es polimerizar una oxazolidina o  
una tetrahidro-1,3-oxazina de fórmula I, hidrolizar el po-  
límero resultante para formar el polímero que contiene una  
amina secundaria o su sal, lo que depende de que haya áci-  
10 do presente durante la hidrólisis, y, en el último caso,  
tratar la sal de amina del polímero con una resina cambia-  
dora de iones, o neutralizarla para dejar en libertad la  
forma de amina libre del polímero.

Los polímeros que contienen una amina de la  
15 fórmula VI pueden emplearse en cualquiera de las formas  
neutra, ácida o básica, o bajo cualquiera de estas condi-  
ciones.

Las dispersiones acuosas de copolímeros que  
contienen de 1/2 a 15% o más en peso de una amina de la  
20 fórmula VI, obtenidas por copolimerización en emulsión o  
bien de una oxazolidina de la fórmula I o de una sal de  
amina de la fórmula VI con al menos otro monómero monoeti-  
lénicamente no saturado que tiene un grupo de la fórmula  
25  $H_2C=C <$ , pueden transformarse en pinturas de base  
acuosa que se adhieren bien a una amplia variedad de sus-  
tratos, tales como la madera, tanto si es desnuda como si  
lleva una previa capa de pintura fresca o ya batida por  
la acción de la intemperie, hormigón, amianto, tejas o  
placas de cemento, estuco, bloques de hormigón y escorias,  
30 ladrillos, piedras, y así sucesivamente.



Esta hidrólisis de los grupos de oxazolidina o tetrahidro-1,3-oxazina a grupos de amina secundaria puede efectuarse en un polímero de la oxazolidina u oxazina no saturadas, produciendo un polímero de acrilato o metacrilato de amino(alcoxi)<sub>n</sub>alcoholo, en el que el grupo amino contiene un átomo de nitrógeno secundario. Estos nuevos polímeros de acrilato y metacrilato que llevan un átomo de nitrógeno básico unido a un átomo de carbono y que tienen un átomo de hidrógeno unido a él han sido preparados por primera vez por medio de la presente invención, y estos polímeros son parte de la invención que aquí se reivindica.

Los compuestos monoméricos de la fórmula I pueden ponerse en suspensión en un medio acuoso, preferiblemente en forma de partículas; y, por acidificación del medio, por ejemplo por medio de ácido acético, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, y similares, el monómero es hidrolizado a una amina secundaria, que forma una sal del ácido presente. Esta sal es polimerizable en sistemas acuosos. Así pues, puede disolverse en agua y polimerizarse por medio de iniciadores o catalizadores solubles en agua, como el persulfato de amonio, y opcionalmente con un agente reductor, tal como el metabisulfito de potasio en un sistema redox. Estos polímeros tienen un peso molecular elevado, y son aplicables como resinas resistentes en estado húmedo para el papel, y para la floculación de sustancias en suspensión en medios acuosos o para facilitar la filtración, sedimentación, y/o decantación.

Los polímeros y copolímeros de las oxazolidinas o tetrahidro-1,3-oxazinas de la fórmula I pueden pre-

335307



pararse, o bien en masa, o por medio de un disolvente, o por una técnica de emulsión acuosa, empleando, en el caso de la polimerización en disolución, disolventes orgánicos tales como el benceno, tolueno, xileno, acetona, dioxano, dimetilformamida y acetonitrilo, y catalizadores azoicos tales como el diazodiisobutironitrilo y el dimetil-alfa, alfa'-azodiisobutirato. La proporción de catalizador o iniciador azoico puede estar entre 0,1% y 5%, y preferiblemente entre aproximadamente 0,5% y 1,5%, con respecto al peso de los materiales polimerizables totales.

Los compuestos de la fórmula I pueden copolimerizarse con varios otros monómeros etilénicamente no saturados, y especialmente monómeros monoetilénicamente no saturados adecuados para producir copolímeros lineales. Así, pueden prepararse copolímeros que contienen desde aproximadamente 0,5% hasta 99,5% en peso de un compuesto de la fórmula I con al menos uno de los monómeros siguientes: acetato de vinilo, acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, estireno, viniltolueno, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo, laurato de vinilo, y ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico que tienen desde 1 a 18 átomos de carbono en el resto correspondiente al alcohol, tales como el metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato o metacrilato de etilo, acrilato o metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato o metacrilato de dodecilo, y acrilato o metacrilato de octadecilo.

Los polímeros y copolímeros pueden emplearse en la formación de recubrimientos, impregnaciones, y adhesivos para papel, materiales textiles, cuero, madera y metales. Los copolímeros que contienen desde 5 a 25% en pe-



so de las oxazolidinas o tetrahidro-1,3-oxazinas no saturadas de la invención pueden mezclarse con poliepóxidos para la producción de recubrimientos reticulados insolubles e infusibles. Los copolímeros pueden emplearse en combinación con otro material polimérico para la producción de composiciones especiales para usos especiales. Por ejemplo, los copolímeros preparados por polimerización de una oxazolidina o tetrahidro-oxazina de la fórmula I en presencia de cola, son solubles en agua y sirven de un modo eficiente para la floculación de materiales en suspensión, tanto de materiales orgánicos como inorgánicos, en medios acuosos, para facilitar la filtración, o la sedimentación o decantación del sistema. Los polímeros de emulsión de una oxazolidina o tetrahidro-1,3-oxazina de la presente invención son útiles también para el aglomerado de pigmentos, para la estabilización de materiales textiles de lana frente al encogimiento al lavarlos, y para el aglomerado de fibras en materiales textiles no tejidos. Para este fin pueden emplearse en combinación con un poliepóxido de carácter soluble en agua o dispersable. Los materiales textiles no tejidos aglomerados tienen una resistencia al lavado de buena a excelente.

Los ejemplos de epóxidos que pueden emplearse incluyen tanto los tipos dispersables en agua y/o solubles en disolventes orgánicos, tales como las "resinas de etoxilina" disponibles con los nombres comerciales de resinas "Epon" ó "Araldite". Son derivados de poliéter de un fenol polivalente que contienen grupos epoxi, y pueden prepararse llevando a cabo la reacción entre un polihidroxifenol o alcohol, por ejemplo hidroquinona, resorcinol,



glicerina, o productos de condensación de fenoles con cetonas, por ejemplo bis(4-dihidroxifenol)2,2-propano, y epiclorhidrina.

Los polímeros de las oxazolidinas u oxazinas de la fórmula I pueden tratarse con un ácido, tal como el ácido acético o el ácido fosfórico, mientras están en suspensión en agua, para efectuar la hidrólisis del grupo de oxazolidina u oxazina a grupos nitrogenados amínicos secundarios (véase fórmula VI). Esta es una reacción muy rápida incluso a temperatura ambiente, pero en algunos casos puede acelerarse elevando la temperatura. Los polímeros así obtenidos tienen usos similares a los de oxazolidina u oxazina no hidrolizadas. Son útiles para la fabricación de adhesivos y recubrimientos de carácter termoes- table, especialmente cuando se mezclan con epóxidos, de aglomerantes para materiales textiles no tejidos y para pigmentos en el teñido con pigmentos y en el estampado de materiales textiles, y como aditivos para aceites lubricantes que tienen cualidades dispersantes de lodos, para mejorar las características de viscosidad y de índice de viscosidad, y de temperatura de descongelación. Pueden emplearse para la estabilización de la lana contra el encogimiento por lavado, y para dar resistencia en estado húmedo al papel. Estos polímeros pueden emplearse también en la industria papelera como auxiliares de deposición del molino de pasta, en donde actúan como agentes de fijación para adherir toda clase de materiales de apresto, de carga y de acabado para el papel, tales como pigmentos y cargas minerales, aprestos de resina, látex de caucho, y dispersiones de polímeros sintéticos en emulsión, como por ejem



5 plo de (poli)acetato de vinilo, (poli)acrilato de etilo, etc., y como auxiliares para la retención de pigmentos en la aplicación de cargas al papel. Son también útiles como agentes de floculación para clarificar, facilitar la sedi-  
5 mentación, y para acelerar la filtración de suspensiones acuosas tanto de materiales orgánicos como inorgánicos, incluyendo las aguas residuales y los desperdicios domés-  
ticos e industriales de todos los tipos.

10 Para ayudar a los expertos en la técnica a poner en práctica la presente invención, se sugieren, como ilustración, las siguientes formas de trabajo, estando las partes y tantos por ciento en peso, las presiones en milí-  
metros de mercurio, y las temperaturas en °C, a no ser que se indique específicamente otra cosa.

15 1) a) Preparación de N-(2-hidroxietil)-2-(2-hidroxieto-  
xi)-etilamina

En un autoclave equipado con un agitador me-  
cánico se introducen 526 g. (5,0 moles) de diglicolamina  
(es decir, 2-(2-hidroxietoxi)-etilamina). El recipiente  
20 de reacción se calienta a 100°C, agitando mientras tanto, y se añaden 110 g (2,5 moles) de óxido de etileno, a lo largo de un período de aproximadamente cuarenta y cinco minutos. Durante este tiempo, la temperatura de la reac-  
ción llega a un máximo de 140°. Después de la adición del  
25 óxido de etileno, la disolución de reacción se deja en agi-  
tación durante media hora, y después se enfría hasta la temperatura ambiente. La destilación de la mezcla de reac-  
ción da 305 g. de diglicolamina sin reaccionar, de inter-  
valo de ebullición 60-70°/0,3 mm., y 221 g. (rendimiento  
30 de 59%, basado en el óxido de etileno) del producto desea-



do, N-(2-hidroxietil)-2-(2-hidroxietoxi)etilamina, un líquido incoloro, de  $n_D^{26}$  1,4736, que hierve en el intervalo de 121-123°/0,35 mm..

Anál. Calcul. para  $C_6H_{15}NO_3$ : C, 48,31%; H, 10,13%;  
N, 9,39%.

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

b) Preparación de N-2-(2-hidroxietoxi)etil-oxazolidina

En un matraz de tres bocas de un litro, equipado con un agitador mecánico y un colector Dean-Stark coronado por un condensador y un tubo de secado, se colocan 210 g. (1,4 moles) de N-(2-hidroxietil)-2-(2-hidroxietoxi)etilamina (parte a), 44,3 g. (1,4 moles) de paraformaldehído (95%) y 500 ml. de tolueno. La mezcla se calienta a reflujo, y se recogen 26,5 ml. (97% de rendimiento) de agua en una hora. El tolueno se separa por destilación, y el residuo líquido resultante se destila bajo presión reducida a través de una columna Vigreux de 25 cm. Se obtiene el producto, N-2-(2-hidroxietoxi)etil oxazolidina, un líquido incoloro que hierve en el intervalo de 98-101°/0,05 mm., de  $n_D^{26}$  1,4750, y que pesa 167,3 g. (rendimiento de 74%).

Equiv. de neutralización ( $ClO_4H/AcOH$ ). 160,3 (calculado, 161,2).

Anál. Calc. para  $C_7H_{15}NO_3$ : C, 52,15%; H, 9,38%;  
N, 8,70%

Encontrado: C, 52,30%; H, 9,43%; N, 8,65%.

c) Preparación de N-2-(2-metacriloxietoxi)etiloxazolidina

En un matraz de tres bocas de un litro, pro-



visto de un termómetro, un agitador mecánico y una columna de Vigreux de 25 cm. provista de una cabeza de destilación isotérmica (protegida con un tubo de secado), se colocan 161,2 g. (1,0 mol) de N-2-(2-hidroxi)etil-oxazolidina (parte b), 500 g. (5,0 moles) de metacrilato de metilo, y 2,0 g. de di-(p-hidroxifenil)amina. La mezcla de reacción se calienta a reflujo, y se recogen 5 ml. de destilado. Se añaden 2,2 g. de metóxido de sodio (disolución en metanol al 25%), y la temperatura de destilación se establece en 85°. Durante un período de hora y media se recogen 29,3 g. de destilado (19,3 g. de MeOH). Se añaden 1,1 g. más de disolución de metóxido de sodio, y el destilado, 32,3 g. (11,9 g. de MeOH), de p. de ebul. menor de 90°, se recoge durante un período de una hora. Se lleva a cabo una destilación posterior, empleando una temperatura de destilación ilimitada, hasta que se recogen aproximadamente 100 g. más de destilado. La mezcla de reacción se somete después a separación bajo presión reducida, y subsiguientemente se destila a través de una columna Vigreux de 25 cm. Se recoge el destilado, 79,5 g. (rendimiento del 31,5%), que hierve en el intervalo de 127-30°/0,6 mm. El análisis por cromatografía de gas líquido (g.l.c.) muestra que el material contiene 91% del producto deseado, N-2-(2-metacriloxietoxi)etil-oxazolidina. Una nueva destilación da una muestra de punto de ebul. 113°/0,1 mm.,  $n_D^{25}$  1,4679, que tiene una pureza de más del 97% (g.l.c.). La valoración (ClO<sub>4</sub>H/AcOH) revela un peso equivalente de 228,2 (calculado, 229,3).

335307



Anál. Calc. para  $C_{11}H_{19}NO_4$ : C, 57,59%; H, 8,49%;  
N, 6,20%.

Encontrado: C, 57,62%; H, 8,35%; N, 6,11%

2) Se prepara una dispersión acuosa de un políme  
5 ro de emulsión de la siguiente manera: una emulsión esta-  
bilizada que consta de 132 g. de acrilato de etilo, 64 g.  
de metacrilato de metilo, 4,0 g. de N-2-(2-metacriloxieto-  
xi)etil-oxazolidina, 570 g. de agua desionizada, 17,1 g.  
de una disolución acuosa al 70% de diisobutilfenoxipoli-  
10 (40)etoxietanol, y 2,0 ml. de una disolución que contiene  
0,1% de  $SO_4Fe \cdot 7H_2O$  y 0,1% de Versene (sal tetrasódica del  
ácido etileno diamino tetracético), se enfría con agita-  
ción hasta 15°C. Se inicia la polimerización por adición  
de 0,2 g. de  $S_2O_8(NH_4)_2$  en 10 ml. de agua y 0,2 g. de hi-  
15 drosulfito de sodio en 10 ml. de agua, y por la adición  
posterior (15 min.) de 0,1 g. de sulfoxilato de formalde-  
hido y sodio en 5 ml. de agua y 0,1 ml. de hidroperóxido  
de terc-butilo (TBHP). El desprendimiento de calor que si-  
gue produce una temperatura máxima de 60°. Cuando la tem-  
20 peratura empieza a descender, se añaden 0,1 g. más de sul-  
foxilato de formaldehido y sodio en 5 ml. de agua y 0,1  
ml. de TBHP, y se deja continuar el enfriamiento hasta la  
temperatura ambiente. El polímero dispersado resultante,  
un copolímero que contiene aproximadamente 66% de acrila-  
25 to de etilo, 32% de metacrilato de metilo, y aproxima-  
damente 2% de N-2-(2-metacriloxietoxi)etil-oxazolidina, se  
concentra por evaporación a temperaturas ambientes hasta  
un contenido total de sólidos de 48,0%, y el pH se ajusta  
con hidróxido de amonio a 9,5. La incorporación de monóme-  
30 ro funcional, basada en el análisis de nitrógeno del polí



mero precipitado (con acetona), es 94,8%.

Películas secadas por aire de la dispersión depositada sobre sustratos alquídicos, de madera y de acero inoxidable, muestran una adhesión a los mismos de buena a excelente, resultado, al parecer, del resto de oxazolidina básica y/o la amina secundaria resultante de la hidrólisis de las mismas, ya que los copolímeros análogos desprovistos de oxazolidina y amina secundaria tienen una adhesión comparativamente menor.

5  
10 3) a) Preparación de N-(2-hidroxi)propil)-2-(2-hidroxietoxi)etilamina.

En un autoclave se introducen 526 g. (5,0 moles) de diglicolamina, y 145 g. (2,5 moles) de óxido de propileno. La disolución se calienta a 100° durante 2 horas, y después se enfría hasta la temperatura ambiente. La destilación de la disolución de reacción resultante da 212 g. (rendimiento del 52%) de N-(2-hidroxi)propil)-2-(2-hidroxietoxi)etilamina, un líquido incoloro y flúido.

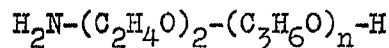
15  
20 b) De la misma manera que en 1) b) anteriormente, 163 g. (1,0 mol) de N-(2-hidroxi)propil)-2-(2-hidroxietoxi)etilamina, y 31,6 g. (1,0 mol) de paraformaldehído de 95% en 400 ml. de benceno, se dejan reaccionar durante un período de 2 horas. Durante este tiempo se obtiene la cantidad teórica de agua. El disolvente se separa de la disolución de reacción bajo presión reducida, seguida de destilación del residuo líquido resultante. Se obtiene el producto, N-2-(2-hidroxietoxi)etil-5-metil-oxazolidina, con un rendimiento del 80%.

25  
30 c) De la misma forma que anterior en 1) c), 175 g. de N-2-(2-hidroxietoxi)etil-5-metil-oxazolidina, y



500 g. (5,0 moles) de acrilato de etilo, se dejan reaccionar en presencia de 2,0 g. de N,N'-difenil-p-fenilenediamina como inhibidor; se emplea tetraisopropiltitanato (5,6 g.) como catalizador de transesterificación, en lugar de metóxido de sodio. Durante un período de seis horas se obtiene aproximadamente la cantidad teórica de etanol, como indica el índice de refracción del destilado. El acrilato de etilo restante se separa bajo presión reducida, y el producto líquido resultante, de color oscuro, se destila a 150°/0,5 mm., empleando un destilador de película deslizando. El destilado de color ligeramente amarillo (137 g.) da un rendimiento del 60% de N-2-(2-acriloxietoxi)-etil-5-metil-oxazolidina.

4) a) Por el procedimiento del Ejemplo II de la Patente de los Estados Unidos No. 3.110.732, excepto en que solamente se emplean 47,5 ml. de óxido de propileno en lugar de 95 ml. del mismo, se obtiene el siguiente poliéter básico, que tiene un equivalente de neutralización de aproximadamente 285:



en el que el valor medio de n es 3,1.

b) Se obtiene el producto de sustitución de N-(2-hidroxipropil) del poliéter básico de la parte a) por el procedimiento de 3) a), empleando 43 g. (0,15 moles) de poliéter básico de la parte a) de este apartado 4), y 4,5 g. (0,075 moles) de óxido de propileno.

c) 23 g. (0,067 moles) del poliéter básico de la parte a) de este apartado 4) se mezclan con 3 g. (0,068 moles) de acetaldehído y 80 ml. de tolueno. La mezcla se

335307



- calienta hasta reflujo, y, una vez que la finalización de la reacción se observa por la separación de aproximadamente 1,2 g. de agua, el tolueno se separa por destilación, y quedan aproximadamente 18,6 g. de 3- $\gamma$ -2-(HO(propoxi)<sub>3</sub>,<sub>1</sub>-(etoxi)<sub>2</sub>)etil $\gamma$ -2-metil-4 (ó 5)-metiloxazolidina.
- 5 d) La 3- $\gamma$ -2-(metacriloxi(propoxi)<sub>3</sub>,<sub>1</sub>-(etoxi)<sub>2</sub>)etil $\gamma$ -2-metil-4 (ó 5)-metil-oxazolidina se obtiene por el procedimiento de transesterificación de 1) c) anterior y el alcohol de la parte c) de este apartado 4).
- 10 5) Por el procedimiento de 1) b) anterior, excepto en que se emplean 1,4 moles de ciclohexanona en lugar del paraformaldehído, puede obtenerse el producto, 3- $\gamma$ -2-(2-hidroxietoxi)etil $\gamma$ -2,2-pentametileno-oxazolidina. Después puede hacerse reaccionar éste con metacrilato de metilo por transesterificación, para formar 3- $\gamma$ -2-(2-metacriloxietoxi)etil $\gamma$ -2,2-pentametileno-oxazolidina.
- 15 6) Repitiendo las operaciones del procedimiento 5), excepto en que se emplea acetona en lugar de la ciclohexanona, puede obtenerse 3- $\gamma$ -2-(2-(metacriloxietoxi)etil) $\gamma$ -2,2-dimetiloxazolidina.
- 20 7) De modo similar, repitiendo 5), empleando benzaldehído en lugar de ciclohexanona, puede obtenerse 3- $\gamma$ -2-(2-metacriloxietoxi)etil $\gamma$ -2-fenil-oxazolidina.
- 8) Una mezcla de una parte de N- $\gamma$ -2-(2-acriloxietoxi)etil $\gamma$ -5-metil-oxazolidina, 85 partes de acrilonitrilo y 14 partes de acrilato de butilo, se disuelve en 300 partes de dimetilformamida. Se añaden cuatro partes de peróxido de benzóilo, y la temperatura de la mezcla se controla para mantenerla a aproximadamente 65°. Después de
- 25 30 ocho horas, la disolución se vierte sobre celofán y se de

335307



ja secar al aire. Las películas son lisas, transparentes y brillantes. En comparación con las películas de poliacrilonitrilo, muestran mejor capacidad para el teñido.

5 9) Una mezcla de 5 partes del monómero obtenido en el apartado 4) d) anterior, 2,5 partes de N-metilol-acrilamida, 1 parte de acrilamida, 11,5 partes de viniltolueno y 80 partes de acrilato de etilo, se copolimerizan para formar un látex de 40% de sólidos como en 2) anteriormente. El látex se aplica a un material textil no tejido formado por fibras de rayón cardadas hasta dar 50% del copolímero con respecto al peso de fibras, produciendo, después de secar y calentar a 116°C durante 30 minutos, un material textil aglomerado que es resistente al lavado y a la limpieza en seco por percloroetileno.

15 10) Se repite el procedimiento 2) anterior excepto en que:

a) En un caso, la oxazolidina de la parte 2) se sustituye por la misma proporción de 3-∩2-(2-metacriloxietoxi)etil∩-2,2-pentametileno oxazolidina.

20 b) en otro caso, la oxazolidina se sustituye por la misma cantidad de 3-∩2-(2-metacriloxietoxi)etil∩-2,2-dimetil-oxazolidina, y

c) en un tercer caso, la sustitución es con 3-∩2-(2-(metacriloxietoxi)etil)∩-2-fenil-oxazolidina.

25 Se obtienen recubrimientos similares cuando se aplican como anteriormente en 2).

30 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 6 de Enero de 1.966, bajo el número 532.015, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-

dad Industrial.

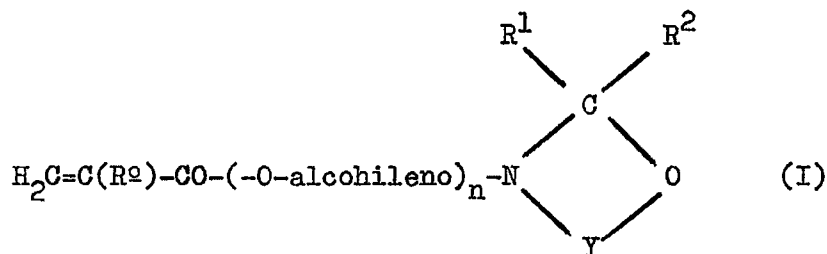


N O T A

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

5

1.- Un procedimiento para preparar polímeros de oxazolidinas, caracterizado por homopolimerizar un compuesto de fórmula



en la que  $\text{R}^2$  es H o metilo,  $(-\text{O}-\text{alcoholeno})_n$  es un grupo poli(oxialcoholeno) que tiene un peso molecular en el intervalo desde 88 hasta 348, en el que los radicales de alcoholeno individuales son iguales o diferentes, y son o bien etileno o propileno, Y es etileno o propileno (es decir, etileno sustituido por metilo), o trimetileno,  $\text{R}^1$ , cuando no está unido directamente a  $\text{R}^2$ , es H, fenilo, bencilo, o un grupo alcoholilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{R}^2$ , cuando no está unido directamente a  $\text{R}^1$ , es H o un grupo alcoholilo de  $\text{C}_1$  a

10

15

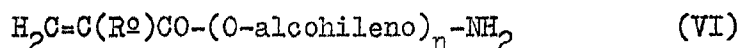
17

335307



C<sub>4</sub>, y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cuando están unidos directamente uno a otro, forman un anillo de 5 a 6 átomos de carbono con el átomo de carbono del anillo unido en la fórmula; es decir, el grupo de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> unidos es un grupo tetrametileno o pentametileno, o copolimerizando aproximadamente 1/2 a 99,5% en peso de un compuesto de la fórmula (I) con al me  
5 nos otro monómero etilénicamente no saturado copolimeriza  
ble que contiene un grupo de la fórmula H<sub>2</sub>C=C < .

2.- Un procedimiento para preparar una sal de  
10 amina polimérica, caracterizado por homopolimerizar la  
sal ácida de una amina de la fórmula



en la que (O-alcoholeno)<sub>n</sub> y R<sup>2</sup> están definidos como ante-  
riormente, o copolimerizar la sal ácida de dicha amina  
con al menos otro monómero etilénicamente no saturado co-  
15 polimerizable que contiene un grupo de la fórmula H<sub>2</sub>C=C < .

3.- Un procedimiento para preparar un políme-  
ro que contiene grupos amínicos, caracterizado por neutra-  
lizar el producto del procedimiento según la reivindica-  
ción 2 hasta la forma de base libre.

4.- Un procedimiento para preparar un políme-  
ro que contiene grupos amínicos, caracterizado por hidro-  
lizar un polímero obtenido por el procedimiento según la  
reivindicación 1, y cuando la hidrólisis se lleva a cabo  
en presencia de un ácido, tratar la sal de amina poliméri-  
ca resultante con una resina cambiadora de iones, o neu-  
25 tralizarla para dejar en libertad la forma de amina libre  
del polímero.

5.- Un método para recubrir un sustrato, ca-  
28



1 OCT

racterizado por aplicar a un sustrato un recubrimiento que comprende un polímero preparado según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

5 6.- Un procedimiento para preparar polímeros de oxazolidinas.

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

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

Madrid,

P. A.

1 OCT. 1967

Alfredo de Echevarría  
Por Echevarría

335307