

P. 13.433

A. 11925

Case 11342

3037

10 JUL 1955

223037



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar
PATENTE DE INTRODUCCION
en
ESTADOS
por DIEZ años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY
entidad norteamericana
establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y.,
por "MEJoras INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE MEZCLAS
RESINOSAS POLIMERIZABLES"

Este invento se refiere a la preparaci3n
de materiales resinosos y a composiciones polimerizables
para producirlos.



223 037

Un objeto del invento es preparar resinas en forma de geles limpios e incoloros. Otro objeto es crear composiciones polimerizables que tengan buena estabilidad de almacenaje y que se puedan manejar sin dificultad antes de y durante la fabricación. Otro objeto es controlar la velocidad de polimerización de tales composiciones polimerizables. Otro objeto es crear materiales resinosos que sean particularmente adecuados para uso como composiciones de recubrimiento y como componentes de ellas.

Otro objeto más es preparar composiciones de moldeo y especialmente composiciones que son aplicables a técnicas de laminación a baja presión en las que la resina puede ser aplicada al tejido en un estado relativamente no viscoso y que no se correrán excesivamente durante el proceso de fabricación. Otro objeto es preparar cartón de collados limpios e incoloros, así como placas moldeadas laminares que tengan altas características de resistencia y otras propiedades deseables.

Otro objeto más es mejorar la resistencia al arco y otras características eléctricas de resinas alquídicas no saturadas y otras resinas, tanto cristalinas como amorfas, y crear resinas que sean más resistentes a la llama que las resinas no modificadas.

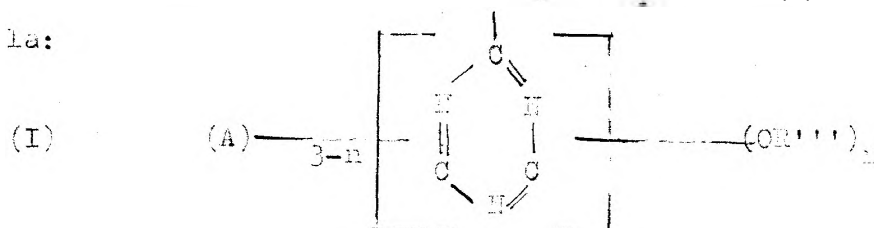
Con anterioridad a este invento se han preparado polímeros y copolímeros de varios materiales monómeros, que contienen un grupo $\text{CH}_2 = \text{CH}$ u otro



223037

agrupamiento no saturado polimerizable, muchos de tales polímeros y copolímeros están ahora en uso comercial, estando generalmente limitado su campo de utilidad por sus propiedades particulares.

Por el presente invento se crea un método de preparar materiales resinosos que comprende la polimerización de una composición polimerizable, que contiene uno o más derivados triazínicos que tienen la fórmula:



en la que A representa un radical monovalente seleccionado del conjunto compuesto por:

a).- radicales monovalentes de hidrocarburos alifáticos saturados, aromáticos y aromáticos halogenados en el núcleo.

b).- radicales representados por la fórmula $-RR'$ en la que R y R' son hidrógeno, radicales de hidrocarburos alifáticos saturados monovalentes o radicales monovalentes aromáticos o aromáticos halogenados en el núcleo, y

c).- radicales representados por la fórmula $-OR''$ donde R'' tiene el mismo significado que R y R',

R''' representa un radical monovalente que es el residuo de un alcohol primario, monovalente etilénicamente no saturado, que contiene por lo menos 3 y no más de 10



223037

átomos de carbono, y n es 1, 2 ó 3. Por el presente in-
vento también se crea un método de preparar materiales
resinosos que comprende la polimerización de una compo-
sición polimerizable que contiene uno o más derivados
5 triazínicos que tienen la fórmula anteriormente referi-
da y uno o más materiales monoméricos diferentes de di-
chos derivados triazínicos, pero copolimerizables con
ellos.

10 Por otra parte, por presente invento se
proporciona una composición polimerizable que contiene
una pluralidad de derivados triazínicos que tienen la
fórmula anteriormente expuesta.

15 También por el presente invento se propor-
ciona una composición polimerizable que contiene uno o
más derivados triazínicos que tienen la fórmula anterior-
mente expuesta y uno o más materiales monómeros diferen-
tes de dichos derivados triazínicos pero copolimeriza-
bles con ellos.

20 Ejemplos explicativos de radicales mono-
valentes de hidrocarburos, que pueden representarse por
R y R' en la fórmula anterior, son: alifáticos satura-
dos (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo,
butilo, isobutilo, butilo-secundario, amilo, isoamilo,
hexilo, octilo, decilo, dodecilo, octadecilo, etc.),
25 incluyendo los cicloalifáticos saturados (por ejemplo,
ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, etc.) y alifá-
ticos saturados aromático-sustituídos (por ejemplo,



223037

bencilo, Fenil-etilo, Fenil-propilo, Fenil-isopropilo, etc.); aromaticos (por ejemplo, Fenilo, bifenililo naitilo, etc), incluyendo los aromaticos saturados alifatico-substituidos (por ejemplo, tolilo, xililo, etil-fenilo, propil-fenilo, isopropil-fenilo, butil-fenilo etc.); y aromaticos halogenados en el nucleo (por ejemplo, cloro-fenilo, bromo-fenilo, fluor-fenilo, dicloro-fenilo, triclora-fenilo, cloro-bifenililo, cloro-tolilo, yodo-tolilo, bromo-tolilo, cloro-xilililo, etil-cloro-fenilo, propil-bromo-fenilo, etc). Ejemplos explicativos de radicales monovalentes que se pueden representar por R^u en la formula anteriormente expuesta son ailo, metililo, etalilo, propalilo, 2-butenilo 3-butenilo 3-metil-2-butenilo-3-metil-3-butenilo 2-pentenilo 2-pentenilo 4-pentenilo 2-metil-2-pentenilo 3-metil-pentenilo, 2-hexenilo, 2,3-pentadienilo, 2,4-hexadienilo 2-pctenilo 3-nonenilo 2-decenilo, etc.

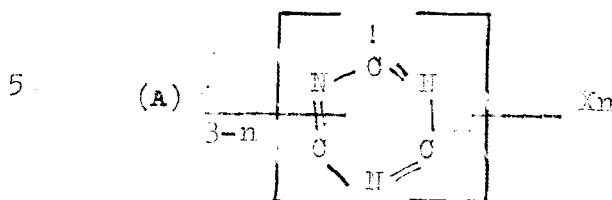
Ejemplos de compuestos alocados por la precedente formula I son cianurato de ailo, 2-amino-4,6-dialoxi-1,3,5-triazina 2-aloxi-4,6-diamino, 1,3,5-triazina, 2-butilamino-4,6-dimetiloxi-1,3,5 triazina, cianurato de tricretilo, cianurato de trimetililo, cianurato de metililo y dialilo, etc.

Los derivados triasidnicos que tienen la formula general I precedente se pueden preparar por reaccion efectuada en condiciones alcalinas, que son



223037

mantenidas durante todo el periodo de la reacción, y en presencia de una base inorgánica, entre (1) un compuesto correspondiente a la fórmula general



10 donde A tiene el mismo significado que el dado en la fórmula I y X representa cloro o bromo, y (2) un alcohol primario, monovalente, etilénicamente no saturado, que contiene por lo menos 3 y no más de 10 átomos de carbono, siendo empleado dicho alcohol en una cantidad correspondiente a un mol por lo menos de él por cada átomo representado por X en la fórmula para el compuesto de (1), y aislando de la masa resultante el éster no saturado.

15 En particular, se pueden preparar triésteres cianúricos de los alcoholes primarios, monovalentes, etilénicamente no saturados, por medio de reacción efectuada entre cloruro o bromuro cianúrico y un alcohol primario correspondiente al éster deseado en condiciones alcalinas y en presencia de un aceptor de hidroháluro.

20 La reacción para producir estos derivados triamínicos se puede llevar a cabo en diferentes condiciones de presión y temperatura, por ejemplo a temperaturas normales o elevadas, tal como la tem-



16

223037

peratura de reflujo de los reactivos mezclados, y a la presión atmosférica o a una presión superior a la atmosférica. Sin embargo, son preferibles la presión atmosférica y las temperaturas que no sobrepasen substancialmente unos 50° C., por ejemplo, las temperaturas del orden de 10° a 40° C., y más particularmente las temperaturas ambiente ordinarias (20° - 30°). En general, los rendimientos son algo más altos cuando la reacción es efectuada en gran parte a temperaturas de unos 10° a 40° C. o 50° C. o aproximadamente que cuando la reacción es llevada a cabo en su totalidad a la temperatura de reflujo de los reactivos mezclados. Para asegurar reacción completa y obtener con ello un rendimiento óptimo se puede aumentar la masa de reacción a una temperatura elevada, por ejemplo, a temperaturas del orden de 70° a 80° C. o incluso hasta la temperatura de reflujo de la masa de reacción, hacia el final del periodo de la reacción. Si se desea, se puede efectuar la reacción precedente en presencia de un disolvente inerte o mezcla de disolventes, esto es, uno que no reaccione con los reactivos de la masa de reacción.

Se pueden emplear varios sales inorgánicas en la reacción precedente. Es preferible usar una sal inorgánica que reaccione con el cloro o bromo cianúrico para formar una sal, más particularmente una sal soluble en agua, y que proporcione condiciones



223037

alcalinas en la masa de reacción durante todo el período de reacción.

La cantidad de base inorgánica se puede variar considerablemente, pero para asegurar condiciones alcalinas durante todo el período de reacción se debe emplear en una cantidad correspondiente a 3 moles por lo menos de ella por mol de cloruro o bromuro cianúrico, por lo menos 2 moles de ella por cada mol de reactivo de triazina dihalogenada y por lo menos 1 mol de ella por mol de reactivo de triazina monohalogenada.

Igualmente se puede variar considerablemente la cantidad de alcohol monovalente no saturado empleado, pero en todos los casos se emplea en una cantidad correspondiente a 1 mol por lo menos del alcohol por cada átomo de halógeno (cloro o bromo) de reactivo de triazina halogenada.

Los otros materiales monómeros que se pueden incluir en las compuestas polimerizables según el invento pueden ser compuestos que contengan un grupo $\text{CH}_2=\text{CH}$ que sea diferente de los compuestos abarcados por la fórmula I, por ejemplo, acrilato de estilo, metacrilato de estilo, acrilato de vinilo, estato de dialilo, etc; una resina alquídica no saturada polimerizable, por ejemplo, maleato de etilen-glicol, fumarato de etilen-glicol, itaconato de trietilen-glicol, maleato-itaconato de dietilen-glicol,



223037

maleato-ftalato de dietilen-glicol, fumarato-sebacato
de dietilen-glicol, etc; un ester polialquílico poli-
merizable de un ácido alfa-beta-poli-carboxílico no
saturado de la serie alifática, más particularmente
5 un ester polialquílico de un ácido policarboxílico no
saturado en alfa-beta, por ejemplo, fumarato de dime-
tilo, succinato de dietilo, maleato de dietilo, itaco-
nato de alpropilo, acenitato de tributilo, etc; o com-
binaciones de dos cualesquiera o la totalidad de tales mate-
10 riales monómeros. Los productos polimerizados se pue-
den preparar también a partir de composiciones poli-
merizables que contengan tales materiales monómeros
o parcialmente polimerizados que tengan incorporado
en ellos un polímero soluble de un compuesto abarcado
15 por la Fórmula I, por ejemplo, un polímero soluble
en cianurato de triálilo, 2-amino-4,6-dialoxi-1,3,5-
triazina (diamelida de dialilo), etc. El cianurato
de triálilo es un ejemplo específico de un triéster
cianúrico de un alcohol primario, monovalente etile-
20 nicamente no saturado, que contenga por lo menos 3 y
más de 10 átomos de carbono, mientras que la 2-amino-
4,6-dialoxi-1,3,5-triazina, es un ejemplo específico
de un éster de diamelida de tal alcohol.

Una ventaja particular que procede del uso
25 de los compuestos abarcados por la Fórmula I para ob-
tener composiciones poliméricas y copoliméricas de ellas
es la mejorada resistencia al arco que se aporta a las



223037

composiciones curadas en las que se han incorporados tales compuestos triazínicos. Sorprendentemente, también, el uso de tales compuestos en la producción de copolímeros generalmente proporciona productos finales de mayor dureza en comparación con los polímeros o copolímeros obtenidos de manera similar en ausencia del compuesto triazínico. Algunos de estos compuestos triazínicos, más particularmente los de mayor contenido en nitrógeno, mejoran a menudo las propiedades de los polímeros y copolímeros producidos a partir de ellos por conferirles resistencia a la llama.

Se pueden preparar resinas substancialmente insolubles y substancialmente inertes por medio de la reacción química o polimerización de una mezcla que contenga una resina que posea varios grupos alfa-beta-enal o etivos polimerizables (es decir, >C=C-C=O) y un derivado triazínico de la clase abarcada por la Fórmula I que contenga un grupo $\text{CH}_2=\text{C}$, más particularmente el agrupamiento reactivo polimerizable $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$, o varios de tales agrupamientos. Tales mezclas pueden ser utilizadas en composiciones de revestimiento, en composiciones de moldes en composiciones de laminación, en adhesivos, en composiciones de colada, etc.

Las sustancias químicas abarcadas por la Fórmula I, muchas de las cuales contienen el agrupamiento polimerizablemente reactivo $\text{CH}_2=\text{C}$, más en-



223037

5 particularmente el agrupamiento $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$, son materiales reactivos y así nos referimos aquí frecuentemente a ellas. Se distinguen de las resinas que poseen varios grupos alfa-beta en-el polimerizablemente reactivos, y que se designan aquí como "resinas reactivas" o como "resinas alquídicas no saturadas".

10 Algunos de los materiales reactivos abarcados por la fórmula I y que contienen un agrupamiento $\text{CH}_2=\text{C}$ son disolventes, y por consiguiente las resinas reactivas pueden ser disueltas en ellos para formar composiciones líquidas que se pueden usar como tales sin la adición de ningún otro disolvente a menos que sea particularmente deseable. No obstante, se comprenderá que no nos limitamos a las sustancias
15 líquidas que realmente actúan como disolventes, puesto que en algunos casos las sustancias líquidas orgánicas pueden en efecto actuar como disueltas más bien que como disolventes, siendo disueltas por la resina, o se puede producir una dispersión coloidal en lugar de una verdadera solución.
20

Entre las resinas reactivas usadas en la práctica de este invento por interacción con el material reactivo de la fórmula I están las que se derivan de los ácidos alfa, beta-orgánicos no saturados de la serie alifática y, por consiguiente, que contienen los grupos reactivos presentes en estos ácidos. El término "ácidos" se emplea aquí con intención de



.16

223037

comprender en él los anhídridos, así como los ácidos
 mismos, ya que los primeros pueden ser usados en lugar
 de los ácidos. Los términos "ácido alfa, beta-orgánico
 no saturado" y "ácido orgánico no saturado en las posi-
 ciones alfa y beta" en el sentido comúnmente usado en
 la técnica no incluyen los ácidos en los que el grupo
 no saturado es parte de un radical que actúa como aromá-
 tico, como por ejemplo, el ácido alifático, y la misma
 definición es apropiada aquí.

Las resinas son preferentemente producidas
 por la esterificación de un ácido alfa, beta-policarbo-
 xílico no saturado de la serie alifática, más particu-
 larmente un ácido policarboxílico no saturado en las
 posiciones alfa y beta, con un alcohol polivalente y
 particularmente un glicol. Aunque la esterificación del
 ácido con un alcohol polivalente es quizás uno de los
 medios más sencillos y más convenientes de obtener una
 resina reactiva, no nos abstenemos de usar resinas de-
 rivadas de otro modo de ácidos alfa, beta-orgánicos no
 saturados. También podemos emplear una resina alquídica
 no saturada y cristalina no obtenida por la reacción de
 un glicol, que sea completamente sintético, con un áci-
 do policarboxílico no saturado en las posiciones alfa y
 beta que tenga una transacción como la del ácido
 Quírico. Con resinas apropiadas para nuestro invento
 cualquiera de las que contengan varios grupos en
 en las posiciones alfa y beta polimerizadamente reac-



223037

grupo $\text{CH}_2=\text{C} <$, más particularmente un grupo $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$, especialmente aquellos que tienen un punto de ebullición de por lo menos unos 60°C . Los ésteres alílicos forman una gran clase de los compuestos monómeros que pueden ser usados, siendo todos ellos apropiados. Los compuestos alílicos reactivos que han resultado ser los más adecuados son los que tienen un punto de ebullición alto tales como los ésteres dialílicos, por ejemplo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, italato de dialilo y succinato de dialilo. Pueden ser empleados otros compuestos alílicos que no han de tener necesariamente un punto de ebullición alto.

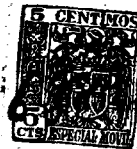
Más ejemplos específicos de compuestos alílicos que pueden ser copolimerizados con cianurato trialílico u otro compuesto de la clase abarcada por la Fórmula I en presencia o ausencia de una resina alquídica no saturada polimerizable, son: alcohol alílico, alcohol metalítico, acetato de alilo, lactato de alilo, el éster alílico del ácido alta-hidroxiisobutírico, alil-tricloro-silano, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, monoalil-polisiloxano, carbonato de dialilo, malonato de dialilo, onalato de dialilo, succinato de dialilo, gluconato de dialilo, bicarbonato de dialil-propanol-amina, metil-gluconato de dialilo, adipato de dialilo, el éster dialílico del ácido aséarico, sebacato de dialilo, tartaronato de dia-



223037

lilo, tartrato de dialilo, dialil-poli, siloxano, silicato de dialilo, fumarato de dialilo, maleato de dialilo, mesaconato de dialilo, citraconato de dialilo, glutaconato de dialilo, el éster dialílico del ácido mucónico, itaconato de dialilo, italato de dialilo, 5 clorofthalato de dialilo, dialil-dicloro-silano, el éster dialílico del anhídrido endometilen-tetrahidro-ftálico, tricarcosilato de trialilo, aconitato de trialilo, citrato de trialilo, fosfato de trialilo, fosfato de trinetalilo, tetra-alil-silano, hexa-alil-disiloxano, etc. 10

Otros ejemplos de materiales monómeros que pueden ser copolimerizados con compuestos de la clase abarcada por la Fórmula I, solos o en mezcla 15 con una resina alquídica no saturada, más particularmente una resina obtenida por reacción de ingredientes que comprenden un alcohol polivalente y un ácido alfa, beta-policarboalílico no saturado en el enlace etilénico, de la serie alifática, son los ésteres de alcoholes no saturados, por ejemplo, los ésteres alifáticos, metilil, crofílicos, 1-cloroalifáticos, 2-cloroalifáticos, cinamílicos, vinílicos, metovinílicos, alfa-fenil-alifáticos, propargílicos, etc., de los ácidos saturados y no saturados, alifáticos y aromáticos, 20 monobásicos y polibásicos, tales como, por ejemplo, los ácidos acético, propiónico, butírico, valérico, caproico, acrílico, alcacrílicos (por ejemplo, metacri-



223037

lico, acrílico, etc.), crotonico, oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pinélico, subérico, azeláico, sebáico, naléico, funárico, citracónico, mesacónico, itacónico, acetilen-dicarboxílico, aconítico, benzóico, tolúico, fenil-acético, ftálico, tereftálico, benzoilftálico, etc. los ésteres de alcoholes novalentes saturados, por ejemplo, los ésteres metílicos, etílicos, propílicos, butílicos, isobutílicos, etc., los ésteres de los ácidos monobásicos y polibásicos no saturados de la serie alifática, ejemplos explicativos de los cuales aparece anteriormente; compuestos vinil-cíclicos, por ejemplo, estireno, cloro estirenos, dicloro-estirenos, metil-estirenos, dimetil-estirenos, vinil-naftaleno, vinil-ciclohexano, vinil-furano, vinil-dibenzo-furano, divinil-benceno, etc.; éteres no saturados, por ejemplo, éter-vinílico, éter dialílico, éter metáil-etílico, etc.; cetonas no saturadas, por ejemplo, metil-vinil-cetona, divinil-cetona, metil-alil-cetona, etc.; ésteres metilénicos del ácido malónico, por ejemplo, malonato de metileno-metilo, etc.; butadienos, por ejemplo, butadieno-1,3, 2-clorobutadieno, etc.

Resinas reactivas que pueden ser copolimerizadas con un compuesto de la clase abarcada por la Fórmula I solos o en mezcla entre sí o con otros materiales monómeros copolimerizables con ellos, con las que contienen varios grupos enal en las posiciones



16

223037

alfa y beta. Los miembros más sencillos de este grupo son los producidos por la esterificación de un ácido alfa,beta-orgánico no saturado, más particularmente un ácido orgánico no saturado en las posiciones alfa y beta, de la serie alifática, con un alcohol poli-
5 valente.

Los alcoholes alifáticos que resultan con los grupos funcionales alifáticos primarios, puesto que la presencia de grupos hidroxilicos secundarios puede hacer difícil obtener una rápida
10 esterificación. Los glicoles son generalmente preferibles. Si se buscan resinas incolores o si se desean óptimas propiedades eléctricas, es preferible usar glicoles que no contengan un puente de oxígeno en su estructura porque la presencia de enlaces de oxígeno puede conducir a la formación de grupos colorados durante la preparación de la resina. Por el uso de los glicoles que no contienen los puentes de oxígeno se pueden producir resinas limpias e incolores.
15 Por el contrario, los puentes de oxígeno pueden ser deseables si la resina ha de ser usada en aplicaciones de recubrimiento porque pueden hacer que las películas se sequen más rápidamente.

La elección de alcohol alifático u otro alcohol polivalente usado en la preparación de la resina está regulada principalmente por las propiedades físicas deseadas de los productos intermedios
25



223037

y de polimerización final, especialmente dureza, resistencia al impacto, distensibilidad, índice de re-
tracción, adherencia, relaciones de compatibilidad,
etc., incluyendo también la resistencia a los disol-
5 ventos, agua, álcalis, ácidos e productos químicos
en general.

Los ácidos alfa, beta- α únicos no saturados de la serie alifática que se utilizan para usar en la
preparación de las resinas reactivas incluyen el ma-
10 leico, maleico, itaconico y citraconico, aunque se
pueden emplear otros ácidos similares, por ejemplo,
ácido metaconico, ácido acrílico y los ácidos malei-
cos halogenados, por ejemplo, ácido cloro-maleico, y
cualquiera de los precedentes pueden ser substituidos
15 en parte con los ácidos acrílico, beta-benzoil-acrí-
lico, mesacrílico, delta-ciclohexeno-carboxílico, ci-
námico, y crotonico. Naturalmente, se pueden usar
varias mezclas de estos ácidos donde sea oportuno.

Las resinas reactivas se pueden modificar
20 con otras sustancias que son usadas en las resinas
alquídicas, por ejemplo, alcoholes monovalentes, áci-
dos monobásicos o ácidos dibásicos, por ejemplo, áci-
do ftálico, anhídrido o ácido ftálico clorado
(por ejemplo, anhídrido o ácido tetra-cloro-ftálico,
25 etc.), ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipi-
co, ácido azelaico, ácido sebacico, etc., que no
contienen grupos polimerizablemente reactivos con res-



223037

pecto a otros monómeros polimerizables, mas particu-
larmente substancias organicas que contienen grupos
 $\text{CH}_2=\text{C} <$. Estos agentes modificantes son usados ge-
neralmente como diluyentes o plastificantes, combi-
nados químicamente en la resina. El uso de una pequeña
proporción de los ácidos alifáticos saturados general-
mente mejora las propiedades mecánicas de las resinas
después de la copolimerización con, por ejemplo, un
material que contenga un grupo $\text{CH}_2=\text{C} <$.

Las resinas reactivas se pueden preparar
a partir de alcoholes polivalentes que no sean glicol-
es, o a partir de mezclas que contienen un glicol
y un alcohol polivalentes superior. Ejemplos de estos
son glicerol, pentacritritol, etc. Los alcoholes po-
livalentes que contienen mas de dos grupos hidroxilo
reaccionan muy rápidamente con los ácidos alfa, beta-
orgánicos no saturados de la serie alifática. En con-
secuencia, puede ser preferible usar algo de alcohol
monovalente junto con los alcoholes que contienen más
de dos grupos hidroxilo o bien se puede usar algo de
ácido monocarboxílico.

También es posible introducir inicialmente
en la estructura de la resina un cierto número de
grupos del tipo $\text{CH}_2=\text{C} <$ mediante el empleo de compues-
tos alifáticos no saturados. Un modo de llevar a ca-
bo esto, es, por ejemplo, mediante esterificación di-
recta de un alcohol no saturado que contenga un grupo



223037

$\text{CH}_2=\text{C}$. Ejemplos de tales alcoholos son alcohol ali-
lico, alcohol metalilico, alcohol etanolico, etc.

Aunque las resinas reactivas se pueden mo-
dificar de la misma manera que otras resinas alquili-
cas, es preferible tener por lo menos 20 moles por
5 ciento de alcohol polimerizante en la resina reactiva
y por lo menos 25 moles por ciento de acido polibasico
en dicha resina reactiva. Si se usan un alcohol mono-
valente o un acido dibasico que no contenga grupos
10 polimerizablemente activos con respecto a substan-
cias oxianicas que contengan un grupo $\text{CH}_2=\text{C}$, la
proporcion de tal sustancia dependera de las pro-
piedades requeridas de la resina de resina reactiva
y material reactivo polimerizada. Por el uso de una
15 proporcion relativamente grande de un acido dibasico
polimerizablemente activo, por ejemplo, acido maleico,
en la resina reactiva, se produce un polimero duro
por reaccion subsiguiente de dicha resina reactiva
con un compuesto de la clase abarcada por la formula
20 I, solo o combinado con un material monomero diferen-
te que contenga un grupo $\text{CH}_2=\text{C}$.
Por otra parte, si se obtiene la resina reactiva a
partir de una proporcion relativamente pequena de
acido dibasico polimerizablemente activo y una pro-
25 porcion relativamente grande de acidos que no contien-
gan grupos polimerizablemente activos con respecto
a los compuestos abarcados por la formula I puede



223037

resultar una resina algo más blanda y más gomosa por polimerización de la mezcla polimerizable. El mismo efecto se produce por la introducción de otros ingredientes inactivos. Por variación de los ingredientes y de las proporciones de los ingredientes, se pueden obtener resinas que tengan propiedades deseables para casi cualquier uso particular.

Las resinas alquídicas no saturadas empleadas de acuerdo con el presente invento son preferiblemente las que tienen un número de ácido no superior a 50, aunque en algunos casos pueden ser deseables resinas que tengan un número de ácido de hasta 100. Generalmente el número de ácido debe ser lo más bajo posible, pero esto es algunas veces regulado por consideraciones prácticas de la operación, tales como tiempo, temperatura y economía. El término "resina alquídica no saturada" en el sentido que se usa aquí y en las reivindicaciones anexas no incluye dentro de su significado las clásicas resinas alquídicas secantes modificadas por aceite en cuya preparación es empleado un anhídrido o ácido policarboxílico aromático o alifático saturado.

Las resinas deben ser formuladas de tal modo que los grupos carboxílicos de los ácidos sean puestos en reacción con el equivalente molar teórico de los grupos hidroxílicos de los alcoholes. A este respecto se ha de observar que los grupos hidroxílicos de los alcoholes modificadores así como los grupos



223931

carboxílicos de los ácidos no ácidos, antes de reaccionar in-
cluir con los grupos hidroxilos y los grupos carboxi-
los de los reactivos principales, respectivamente el
alcohol polivalente y el ácido policarboxílico no
5 sumado en las posiciones alfa y beta.

Usando reaccionan los glicoles con ácidos
dicarboxílicos es preferible que el glicol esté pre-
sente en una relación molar respecto al ácido de no
menos de 1:1 y que la relación molar del alcohol mo-
novalente al ácido dicarboxílico no sea mayor que
10 1:1. En la mayor parte de los casos ha sido encontrado
que una relación molar de alcohol monovalente a ácido
dicarboxílico de 1:6 produce los mejores resultados
(siendo empleados en este caso 5,5 moles de glicol).
15 Las mismas reglas generales se aplican cuando se usan
alcoholes polivalentes que no sean glicoles, tales
como pentaeritritol, dipentaeritritol o alcoholes po-
liálílicos, o cuando se usan otros ácidos policar-
boxílicos que tengan más de dos grupos carboxílicos.
20 En otras palabras, la relación de alcohol monovalente
al ácido policarboxílico debe ser preferiblemente no
mayor de 1:1, aunque si se desea se pueden emplear
relaciones más altas de alcohol monovalente, no obs-
tante, para conseguir óptimos resultados no debe ex-
25 ceesar la relación de alcohol monovalente a ácido po-
licarboxílico de 1 mol de alcohol monovalente por
cada grupo carboxilo del ácido policarboxílico en

extrinsecas en el momento de la descomposición de los gases
 la de que los gases descomponidos en otros compuestos
 sobre todo en los gases descomponidos. Otros gases
 que los gases descomponidos pueden descomponerse
 en, se descomponen en el momento de la descomposición
 de otros gases descomponidos en los gases descomponidos. Ade-
 más de la descomposición y es probable que la descomposición
 de los gases descomponidos es descomponible durante la descompo-
 sición. La descomposición de otros gases descomponidos
 en otros gases descomponidos, especialmente cuando se descomponen
 descomponidos que los gases descomponidos se descomponen en
 otros gases descomponidos y en otros gases descomponidos, se de-
 componen y descomponen en otros gases descomponidos, como el
 en los gases descomponidos y en otros gases descomponidos y en
 los gases descomponidos que contienen otros gases descomponidos
 con los otros gases descomponidos.
 de otros gases descomponidos, por ejemplo, otros gases descomponi-
 dos no se descomponen en otros gases descomponidos con el
 tiempo. Se descomponen en otros gases descomponidos con el
 tiempo, por ejemplo, cuando se descomponen en otros gases descomponi-
 dos de otros gases descomponidos de otros gases descomponidos
 descomponidos en otros gases descomponidos, esto se puede
 observar en otros gases descomponidos en la descomposición
 de otros gases descomponidos.
 con los gases descomponidos y en otros gases descomponidos
 descomponidos por la descomposición de los gases descomponidos
 de otros gases descomponidos, por ejemplo, se puede observar que

223031



196



UL 7953

223981

tes en la cámara de reacción en ausencia de aire.

La polimerización de los compuestos abarcados por la Formula I y su copolimerización con resinas alquídicas no saturadas y otros materiales monomeros, o parcialmente polimerizados es preferentemente acelerada por la incorporación de un catalizador de polimerización en la composición polimerizable. En algunos casos, y como se muestra por algunos de los ejemplos que siguen, el catalizador se puede omitir.

Los catalizadores de polimerización incluyen los superóxidos orgánicos, y peróxidos ácidos y alcohólicos. Entre los catalizadores preferibles están: los peróxidos ácidos, por ejemplo, peróxido de benzoilo, peróxido ftálico, peróxido succínico y peróxido benzoinoacético; peróxidos de ácidos de aceites grasos, por ejemplo, peróxidos de ácidos de aceite de hueso de vaca, peróxido laurico, peróxido estearico y peróxido oleico; peróxidos alcohólicos, por ejemplo, hidroperoxido de butilo terciario, generalmente llamado peróxido de butilo terciario, peróxidos terpenicos, por ejemplo, ascáridol. Aun pueden ser usados otros catalizadores de polimerización en algunos casos, por ejemplo, sales solubles de cobalto (particularmente linoleato y naftenato), ácido p-toluen-sulfónico, cloruro de aluminio, cloruro octaédrico y trifluoruro de boro.

El término "catalizador de polimerización" no se emplea en esta teoría en el sentido de omitir



223037

el oxidante contenido en la resina como impureza. Aunque esta pequeña cantidad de oxidante catalizaría solamente la reacción en una pequeña extensión, a fin de eliminar cualquier ambigüedad, el término "catalizador de polimerización" se define específicamente en el sentido de excluir cualquier oxidante presente como impureza en la propia resina.

La concentración de catalizador empleada es generalmente pequeña, es decir, para los catalizadores preferidos, de una parte aproximadamente por mil partes del material o mezcla de materiales a polimerizar a dos partes aproximadamente por mil partes de dicho material o mezcla. Si está presente un inhibidor, puede ser necesario hasta un 5% o más por peso de catalizador, a base del peso de la composición polimerizable, según la concentración del inhibidor. Cuando se usan materiales de carga que contengan altas concentraciones de sustancias que actúan como inhibidores, por ejemplo, harina de madera, la concentración de catalizador necesaria para efectuar la polimerización puede muy bien superar al 5%.

Las condiciones de polimerización a que nos hemos referido son luz, calor, o una combinación de luz y calor. La luz ultravioleta es más eficaz que la luz ordinaria. La temperatura de conversión depende algo del punto de ebullición del material reactivo y también de las presiones utilizadas. A la presión



223037

atmosférica, como en operaciones de colada y recuperación, las temperaturas próximas a o por encima del punto de ebullición son inadecuadas en la mayor parte de los casos porque se perderían cantidades substanciales del material reactivo por evaporación antes de la reacción entre la resina y el material reactivo pueda ser completa. En consecuencia, se emplea generalmente una temperatura entre la temperatura ambiente (aproximadamente 20 a 25° C.) y el punto de ebullición, cuando se lleva a cabo la polimerización de esta naturaleza. La velocidad de polimerización se dobla aproximadamente por cada diez grados centígrados que sube la temperatura de esta reacción. Se elige una temperatura que da una adecuada velocidad de reacción y que sin embargo no da lugar a una volatilización substancial. Normalmente será necesario usar temperaturas más bajas si se han de colar piezas grandes o muy espesas a causa de la reacción exotérmica y poca conductividad térmica de la mezcla de reacción. Cuando se toman las precauciones convenientes para evitar la evaporación del material reactivo, o cuando se emplea el moldeo a presión, se podrían utilizar temperaturas más elevadas que las anteriormente mencionadas. En la mayor parte de los casos, la temperatura de polimerización o copolimerización estará dentro del margen de 40 a 200° C., generalmente dentro del margen de 50 a 130° C. según el particular monómero o mezcla de monómeros empleados, el particular



223037

catalizador, si se usa alguno, la cantidad de polimerización que se necesite, y de los factores mencionados.

5 El correspondiente derivado triazínico abarcado por la fórmula I, o la mezcla de él con una resina alquídica no saturada, o con otro material u otros materiales monómeros, o mezclas de ellos, y el catalizador si lo hay, son seleccionados según el tipo de producto deseado, teniendo en cuenta la solubilidad o características de compatibilidad de los reactivos, así como la naturaleza de los gales resultantes. En la preparación de composiciones copolimeras de dos, tres, cuatro o más de cuatro componentes, se pueden variar las proporciones de los componentes cuando se desea, o resulta lo requerido las condiciones. Por ejemplo, en una composición copolimerizable de dos componentes el derivado triazínico puede ser de tan poco como dos o tres por ciento, en peso, de la mezcla polimerizable, o hasta de un 97 o un 99 por ciento, aproximadamente, en peso, de aquella. De consiguiente, ordinariamente, se emplea en tal mezcla el derivado triazínico en una cantidad que oscila entre el 10 y el 90% aproximadamente, en peso, de la composición copolimerizable, más particularmente entre el 20 y el 60%, en peso, de aquella, constituyendo el resto la resina alquídica no saturada (en estado monómero o parcialmente polimerizado), u otro material monómero o parcialmente polimerizado, o una mezcla de resina alquídica no

10

15

20

25



223037

5 saturada y otro material semejante. Algunas combinaciones de materiales triazínicos y otros monómeros copolimerizables con ellos dan lugar a geles opacos, mientras que otras dan productos claros en el estado de gel. Naturalmente, para muchos objetos se puede usar igualmente el gel opaco tanto como el gel claro.

Algunas veces puede ser deseable reducir la viscosidad de una mezcla líquida de una resina alquídica no saturada y un derivado triazínico de la clase abarcada por la Fórmula I, como por ejemplo
10 cuando una resina muy viscosa se emplea para la preparación de tal composición y la composición ha de ser usada en aplicaciones de revestimiento. Esta reducción de viscosidad se puede efectuar por adición,
15 por ejemplo, de un catalizador de esterificación, tal como ácido para-toluen-sulfónico, y calentamiento luego de la mezcla resultante hasta que la viscosidad sea reducida. El mecanismo de este cambio es probablemente de reesterificación. Por consiguiente, es de
20 desear añadir un inhibidor de polimerización antes del proceso de calentamiento o "de aclarado". También es útil este procedimiento cuando se ha de cocer la composición polimerizable a una temperatura alta, bajo cuyas condiciones pudieran perderse algunos
25 de los componentes volátiles de la composición, de obrar de otra manera, en parte por evaporación.



223037

Si se lleva a cabo este procedimiento de "acelerado" el otro material monómero se combina con la resina alquídica no saturada por re-esterificación y no se pierde cuando la composición se calienta a una temperatura de cocción.

Para colada o moldeo, o para otras aplicaciones, de algunas de las composiciones polimerizables de este invento, puede ser de aseoar algunas veces dar cuerpo a la composición antes de la adición del catalizador para reducir el período de inducción, que de otro modo puede ser demasiado largo para la aplicación correspondiente. Esto se puede hacer, por ejemplo, por calentamiento de los ingredientes mezclados a una temperatura conveniente, por ejemplo, a entre unos 70 y 150° C., preferiblemente a unos 90° C., durante un período de tiempo suficiente para reducir substancialmente el período de inducción. Este tiempo variará dependiendo de factores incluyen es tales como, por ejemplo, la correspondiente mezcla de ingredientes empleados, su viscosidad inicial y otros factores semejantes, pero se puede determinar por observación del aumento de viscosidad. El calentamiento debe ser continuo hasta que la viscosidad empiece a aumentar rápidamente. Una regla general para determinar el tiempo de calentamiento es calentar la mezcla hasta que la viscosidad sea unas dos o tres veces la viscosidad inicial.



223037

Después de la operación de dar cuerpo, se añade a la mezcla el catalizador de polimerización y el conjunto se somete a condiciones de polimerización. El uso de peróxidos líquidos en vez de peróxidos sólidos es ventajoso después de dar cuerpo a la mezcla de resina, porque es difícil de conseguir que los peróxidos sólidos se disuelvan suficientemente deprisa. Los peróxidos de los ácidos del aceite de nuez de coco, el peróxido de butilo terciario y el ascaridol son peróxidos líquidos que se pueden emplear adecuadamente. Mediante el uso de este procedimiento se reduce el período de inducción desde $\frac{1}{2}$ a $\frac{1}{8}$ del que se necesita cuando el procedimiento de dar cuerpo no se usa con composiciones polimerizables líquidas. En el caso de algunas composiciones se obtienen reducciones aun mayores.

En muchos casos es de desear provocar una composición polimerizable de una viscosidad determinada para una aplicación determinada. Esto se puede hacer, por ejemplo, por polimerización parcial de un derivado triazínico de la clase abarcada por la fórmula I, e incorporación luego del polímero parcial, por ejemplo, un polímero parcial de cianurato de trialilo, o un polímero parcial de 2-amino 4,6-dialoxi-1,4,5-triazina, en un material monomero que sea copolimerizable con él, por ejemplo, un ester polialquílico polimerizable de un ácido alfa,beta-policarboxílico no saturado, de la serie alifática, mas particularmente un ester polialquílico de un ácido policarboxílico no saturado en las



223037

posiciones alfa y beta, por ejemplo, Acetato de al-
nilo, Acetato de dietilo, etc., o una resina alqui-
lica líquida no saturada. De este modo, se puede au-
mentar hasta el punto deseado la viscosidad del mono-
mero, de una manera conveniente.

En algunos casos es de desear incorporar un
inhibidor de polimerización al material monomero, o a
la composición compuesta de una mezcla de materiales
monomeros o parcialmente polimerizados, especialmente
aquellas composiciones a las que se ha dado cuerpo,
anteriormente mencionadas, que de otro modo tienen
una vida o duración de almacenamiento relativamente corta,
ya que frecuentemente se polimerizan incluso a la
temperatura ambiente dentro de un tiempo relativamen-
te corto. Por otra parte, cuando es deseable trabajar
tales composiciones muy rápidamente bajo condiciones
de calor y presión, la reacción se hace a veces tan
vigorosa que no se puede controlar. Para vencer es-
tas dificultades se ha encontrado aconsejable incor-
porar una pequeña proporción de un inhibidor de poli-
merización en la mezcla polimerizable. Cuando se
desea usar esta mezcla, se añade una pequeña cantidad
de un catalizador de polimerización, suficiente para
vencer el efecto del inhibidor así como para facili-
tar la polimerización. Por cuidadoso control de las
concentraciones del inhibidor y del catalizador, se
puede obtener un producto uniforme con una buena



223037

velocidad de reacción. Son adecuados inhibidores para este objeto los compuestos fenólicos, especialmente los fenoles polivalentes, y las aminas aromáticas. Son ejemplos específicos de este grupo de inhibidores la hidroquinona, el benzaldehído, el ácido ascórbico, el ácido iscoscórbito, el resorcinol (o resorcina), el tanino, la *ca*-(Beta-naftil)-para-formilona-diámina simétrica, las resinas fenólicas, los compuestos de azufre, etc.

10 La concentración del inhibidor es preferiblemente baja, y generalmente es suficiente menos del 1% aproximadamente. No obstante, con los inhibidores preferidos, por ejemplo, los fenoles polivalentes y las aminas aromáticas, preferimos usar solamente de 15 0,01% a 1% aproximadamente.

El inhibidor puede ser incorporado en la composición polimerizable, o antes o después de la operación de dar cuerpo si este procedimiento es empleado; o si, por ejemplo, una resina alquídica no saturada es un componente de la composición, puede 20 ser incorporada a ella o antes o durante la preparación de la resina. Por adición del inhibidor antes de la esterificación, es posible usar algunas veces un inhibidor que de otro modo sería sustancialmente in- 25 soluble en la composición polimerizable. Por adición del inhibidor a la mezcla no esterificada de los reactivos que forman la resina, el inhibidor puede llegar



JUL 1955

223037

a unirse a la resina durante el proceso de esterificación:

La preparación de resinas alquídicas no saturadas que se pueden usar en la preparación de las nuevas composiciones copoliméricas es explicada por los siguientes ejemplos. Todas las partes son en peso.

Ejemplo 1.-

Se hicieron reaccionar 98 partes de anhídrido maleico recién destilado con proporciones equimoleculares con un 10% aproximadamente en exceso de etilenglicol recién destilado (66 partes) a unos 170-175°C. Un exceso de etilenglicol es preferido a causa de su alta volatilidad. La mezcla es agitada continuamente y se introduce dióxido de carbono en la cámara de reacción durante la reacción, protegiendo con ello la superficie de los reactivos. Al cabo de ocho a doce horas se produce una resina clara y blanca como el agua, con un número de ácido de 35 - 50.

Ejemplo 2.-

106 partes de etilenglicol y 98 partes de anhídrido maleico fueron destilados al vacío separadamente en una cámara de reacción que había sido usada en la preparación anterior, y la mezcla fue agitada mecánicamente mientras se introducía dióxido de carbono gaseoso sobre la superficie de la resina para expulsar el aire y absorber el agua que se había formado en la esterificación. La reacción fue conducida a 170°C.



223037

durante un periodo de ocho a doce horas obteniéndose una resina de número de ácido de 35 - 50.

Ejemplo 3.-

Se mezclaron 1.200 partes de anhídrido maleico con 1023 partes de tripropileno-glicol (equivalente a un mol de cada uno más un 10% aproximadamente del glicol). Esta mezcla se calentó con agitación en una atmósfera inerte a 150 - 165° C. Después de unas cuatro horas la resina se hizo opaca por enfriamiento. Al cabo de unas once horas de calentamiento se obtuvo una resina algo quebradiza a la temperatura ambiente y el número de ácido fue de 35 - 50.

Ejemplo 4.-

	<u>Partes</u>
15 Dióxido de titanio	530
Acido succinico	638
Alcohol bencílico	162

Las sustancias se calientan juntas a una temperatura de 160°C. durante unas 7 horas durante cuyo tiempo se destila una pequeña cantidad de alcohol bencílico con el agua de esterilización. La mezcla de agua y alcohol bencílico así obtenida puede ser destilada por destilación fraccionada y se puede recuperar el alcohol bencílico para uso en las siguientes preparaciones de resina. La resina tiene un número de ácido de 49.

Ejemplo 5.-



223037

Partes

	Acido fumarico (5,5moles)	638
	Diétílen-glicol (5moles)	530
5	Alcohol tetra-hidro-abie- -tilico (1 mol)	292

El acido fumarico y el diétílen-glicol son cargados en una marmita para resina junto con 146 partes de alcohol. La mezcla resultante se calienta durante unas 4 horas a 180° C., después de lo cual se añade el resto del alcohol y se calienta la mezcla reactiva a unos 200°C., y se mantiene en ese punto durante hora y media aproximadamente. Durante la reacción se liberan aproximadamente 175 partes de agua y se separan por destilación, y el residuo obtenido tiene un numero de acido de 49.

Ejemplo 6.-

	<u>Partes</u>
Diétílen-glicol	106
Acido fumarico	116
20 Alcohol tetra-hidro-abietilico	73
Acidos grasos de aceite de linaza	70

Estas substancias se calientan a unos 100°C. durante unas 6 horas bajo una atmosfera de dióxido de carbono para obtener una resina que tiene un numero de acido de 42 aproximadamente.

Ejemplo 7.-

	<u>Partes</u>
Acido fumarico	560



223037

Etilen-glicol 310
Acido omega-hidroxil-decanoico 188

Estas substancias se calientan a unos 180°C,
durante 3 horas, despues de lo cual la temperatura
se eleva a unos 190 - 200°C. durante un periodo de
cinco horas hasta que la mezcla reactiva tenga un
numero de acido de 50 aproximadamente. Por enfriamien-
to a la temperatura ambiente y dejando a la resina
que repose cristaliza lentamente, pudiendose hacer es-
to más rapidamente por adición de una pequeña porción
de un hidrocarburo aromatico.

Ejemplo 8.-

	<u>Partes</u>
Acido succinico	170
15 Diétilen-glicol	132,5
Monoglicéridos de los ácidos grasos del aceite de linaza	89

Estas substancias se calientan en una atmos-
fera de dióxido de carbono durante unas 9 horas a 180°C.
durante cuyo tiempo se separan por destilación unas
44 partes de agua, con lo cual se obtiene una resina
que tiene un numero de acido de 64 aproximadamente.

Ejemplo 9.-

Se mezclaron en una cámara de reacción 98
partes de anhídrido maleico (destilado al vacío),
108 partes de diétilen-glicol (destilado al vacío),
175 partes aproximadamente de dicloruro de etileno y



223037

3 partes aproximadamente de ácido α -clorotoluenico.

El calentamiento fué conducido en un baño de aceite mineral a 130-145°C. durante nueve horas. La temperatura de vertificación bajó a unos 100°C. pero se elevó gradualmente durante el calentamiento. El aparato estuvo dispuesto de tal manera que el agua se separase del producto. Se produjo una resina amarilla clara con un número de ácido de 19,3 después de separación de los ingredientes volátiles, incluso del dicloruro de etileno.

Se obtuvieron resultados similares usando ácido timol-sulfónico y aproximadamente las mismas proporciones excepto que solamente se usaron unas 140 partes de dicloruro de etileno. Fué obtenida una resina de número de ácido de 11,3.

Las resinas preparadas de la manera explicada anteriormente se han de considerar como buenos ejemplos de las resinas reactivas que podemos considerar de uso para la reacción con un compuesto de la clase descrita por la fórmula I, solo o con otro material que no copolimerizable con él, por ejemplo, un compuesto diferente que contenga un grupo $\text{CH}_2=\text{C}$, en la práctica del invento. De una manera similar se pueden preparar otras resinas del mismo tipo.

Entre estas resinas pueden enserarse las siguientes en lugar de parte o todas las anteriormente mencionadas: fumarato de etilen-glicol, fumarato



de dietilen-glicol, maleato de alfa-propilen-glicol, maleatos de poli-etilen-glicol, (por ejemplo, maleato de hexaetilen-glicol), maleatos de poli-metilén-glicol (por ejemplo, maleato de heptaetilen-glicol), maleato de octadecan-diol, los ésteres maleicos de: 2,2-dimetil-propanodiol-1,3; maleo-fenil-maleato de glicerol; cloro-maleato de trietilen-glicol; terpen-maleato de trietilen-glicol (derivado de la interacción de 3 mol de terpeno y un mol de ácido maleico en presencia de un exceso de terpeno).

Otras muchas resinas alquídicas modificadas se pueden emplear de la misma manera que las otras resinas mencionadas aquí. Tales resinas modificadas comprenden la totalidad de las anteriormente mencionadas, y genéricamente descritas, modificadas con un alcohol monovalente o con un ácido monocarboxílico, o a la vez con un alcohol monovalente y un ácido monocarboxílico. Entre los alcoholes que se pueden usar están: butanol normal, 1,2- y 1,3 dicloro-propanoles ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ y $\text{CH}_2-\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), los alcoholes arílicos, ciclo-hexanol, heptanol-normal, 2,2-novil-hexanol, octanol-normal, decanol, dodecanol, tetradecanol, cetil-alcohol o alcohol cetílico, octadecanol, geraniol reanado, aceites grasos reducidos tales como aceite de coco, aceite de palma, etc. Alcohol bencílico, alcohol fenil-etílico, alcohol furfuralico, alcohol tetra-hidro-furfuralico, y otros varios alcoholes tales



223037

como $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{fenilico}$, $\text{fenil}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHCH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{fenilico}$, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{CHCH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$,
y los que se venden bajo las marcas de "GEMOSOLVE"
y "CARBIBOL", tales como butil-"GEMOSOLVE" (el eter
5 monobutilico de etilen-glicol, butil-"CARBIBOL" (el
eter monobutilico de dietilen-glicol), etc. Ademas
se pueden poner en reaccion varios alcoholes mono-
valentes con glicidol y los productos de esta reaccion
se pueden emplear como un glicol en la preparacion
10 de las resinas alquidicas no saturadas. De los alcoho-
les ciclo-alifaticos, son especialmente adecuados los
derivados por reaccion de dienos con alcohidos no
saturados y reducidos despues, tal es como el isohexil-
diclohexil-carbinol, que se obtiene por la reaccion
15 de beta-pineno con acroleina y reduccion subsiguiente.
Varios acidos y otros compuestos que tienen grupos
hidroxilos esterificables se pueden emplear para la
modificacion de las resinas alquidicas no saturadas
que se han obtenido segun el presente invento para co-
20 polimerizacion con otros compuestos. Asi por ejemplo,
se pueden emplear acidos hidroxilicos, tal es como
acido lactico, acido alfa-hidroxi-isobutirico, acido
hidracrilico, acido omega-hidroxi-caproico, acido
omega-hidroxi-decanoico, acido omega-hidroxi-miris-
25 tico, etc. Tambien se pueden usar otras sustancias
que contienen grupos hidroxilos, por ejemplo, etilen-
ciano-hiarina. Otros alcoholes mas que tambien pueden



223037

ser empleados son: terpineol, alcohol mentílico, los alcoholes no saturados, incluyendo el alcohol alílico el alcohol metilílico, el alcohol oleílico, y el alcohol linoleílico. Se ha descubierto que los copoli-
5 meros de las resinas alifáticas modificadas con alcohol no valente dan especialmente resistencia a temperatura alta cuando se emplean como adyuvante para laminar tela de vidrio o cuando se usan fibras de vidrio como material de carga en piezas coladas moldadas.

10 Es preferible que los alcoholes primarios sean usados como modificadores para las resinas alifáticas no saturadas y es también preferible que los alcoholes tengan puntos de ebullición por encima de unos 200°C. Si se usan alcoholes de punto de ebullición
15 bajo, por ejemplo, alcohol tetra-hidro-furánico, es preferible que la resina sea preparada azeotrópicamente (vease el Ejemplo 9) en la forma que luego se describirá aquí más completamente.

Puesto que la viscosidad de la resina se
20 hace frecuentemente muy alta si se lleva a cabo la esterificación con un ácido bajo, puede ser deseable producir la resina en condiciones azeotrópicas. En consecuencia, la esterificación se conduce en un disolvente orgánico que disuelva los reactivos
25 así como la resina resultante y que sea preferiblemente substancialmente insoluble en agua. Ejemplos de estos son: benceno, tolueno, xileno, cloroformo,



223037

tetracloruro de carbono, dicloruro de etileno, dicloruro de propileno, trichloruro de etileno, trichloruro de propileno, dicloruro de butileno, trichloruro de butileno, y tambien disolventes de mas alto punto de ebullición tales como cresol y metil-ciclo-hexano-
na, aunque algunos de estos pueden tender a oscurecer la resina. La mezcla se trata a refriego de tal manera que se separe el agua formada por la esterifi-
cación. Generalmente se emplean temperaturas más bajas que las usadas en las condiciones descritas en los Ejemplos 1 - 5. Para los miembros de más bajo punto de ebullición del grupo de disolventes anteriormente expuesto en un margen conveniente de temperaturas, por ejemplo, entre 90 y 145°C. Naturalmente, esto variará con los diferentes disolventes y con las diferentes concentraciones de disolvente. El margen de concentraciones preferidas para el disolvente inerte es de un 20% aproximadamente a un 90% aproximadamente. Generalmente es necesario un catalizador de esterificación debido a que se emplea una temperatura relativamente alta. Ejemplos de estos son el ácido timol-sulfónico, el ácido α -canfor-sulfónico, el ácido naftalin-sulfónico y el ácido p-toluen-sulfónico. Naturalmente se pueden usar otros catalizadores de esterificación conocidos. Una resina que venga cualquier número particular de ácido, si se obtiene adecuadamente, tendrá generalmente una viscosidad



1955

223037

mas baja que otra del numero de acido correspondiente que no haya sido obtenida azeotropicamente.

Los acidos monocarboxilicos que estan saturados se pueden emplear como aditivos para los acidos monocarboxilicos no saturados anteriormente mencionados. Entre tales acidos se encuentran el acido acetico, el acido caproico, el acido laurico, el acido esterarico, etc. Cualquiera de los acidos monocarboxilicos que esten disponibles en la forma del anhidrido se pueden usar en la forma del anhidrido en lugar de la forma del acido.

Para que por los tecnicos se pueda comprender mejor como se preparan las nuevas composiciones de este invento, se dan los siguientes ejemplos que han de entenderse en sentido explicativo y no en sentido limitativo. Todas las partes son en peso.

Ejemplo 10.-

	<u>Partes</u>
2-amino-4,6-dialoxi-1,3,5-triazina	100
20 Peróxido de benzoylo	5

Se mezclan y calentados a unos 110°C. Al cabo de unos minutos se produjo una reacción vigorosa y se obtuvo una masa polimera dura después de calentamiento durante un corto periodo adicional.

25 Ejemplo 11.-

	<u>Partes</u>
2-amino-4,6-dialoxi-1,3,5-triazina	30
25 Furaril-sebacato de dietilen-glicol	70



223037

Peroxido de benzoilo

1

Nota Esta resina alquídica no saturada fué preparada por reacción efectuada entre 5 moles de dietilen-glicol, 5 moles de ácido fumarico y un mol de ácido succico.

Los ingredientes anteriores fueron mezclados y calentados para efectuar disolución. Se obtuvo un copolímero duro y bien curado por calentamiento de la composición polimerizable resultante durante una hora a 100°C.

Ejemplo 12.-

	<u>Partes</u>
2-amino-4,6-dialoxi-1,3,5-triazina.	40
Fumarato de dietilo	60
Peroxido de benzoilo	1

fueron mezclados y calentados juntos durante dos horas a 100°C. obteniéndose un copolímero duro.

Ejemplo 13.-

	<u>Partes</u>
2-amino-4,6-dialoxi-1,3,5-triazina (p.f.=60-61°C.)	40
Fumarato de etilen-glicol (cristalino)	60
Peroxido de benzoilo	1

Los ingredientes sucesivos fueron mezclados juntos para formar una composición de moldeo, que es substancialmente estable en las condiciones de almacenamiento durante períodos razonables de tiempo. Se obtuvieron artículos limpios, duros, bien moldeables



223037

mediante golpeo de muestras de esta composición durante 15 minutos a 140°C. bajo una presión de 0,5015 Kg/cm^2 o durante 10 minutos a la misma temperatura bajo una presión de 2,1050 Kg/cm^2 .

Para obtener artículos de mayor resistencia se pueden incorporar a la composición modelable varios materiales de carga, por ejemplo, celulosa alfa, amianto, sílice, en polvo, recortes de tela, etc.

1.0 Ejemplo 14.-

	<u>Partes</u>
2-amino-4,6-dialoxi-1,3,5-triazina	250,0
Peróxido de benzilo	7,0

Seis capas de papel de pulpa alfa de 0,25 mm de espesor fueron recubiertas e impregnadas con la triazina catálizada calentada a unos 52°-58°C. Las hojas impregnadas fueron superpuestas y laminadas juntas por calentamiento entre placas de vidrio a presión de contacto durante una hora a 100°C. Se obtuvo un artículo laminar duro y rígido.

Ejemplo 15.-

Un trozo de copolímero de estireno y fumarato-sobacato de dietilenglicol colado capaz de experimentar ulterior copolimerización fué desgastado con papel de emery 1, y la superficie desgastada fué revestida con 2-amino-4,6-dialoxi-1,3,5-triazina, a la que se hacía incorporado un 2% de



223037

su peso de peróxido de benzoylo. La película fué cu-
rada en contacto con una hoja de vidrio por calen-
tamiento durante una hora y cuarto a 100°C. La dureza
"Barcol" de la superficie recubierta, después de
5 enfriamiento a la temperatura ambiente, fué aproxima-
damente de 11,7, por término medio, mientras que el
lado opuesto que no fué tratado tenía una dureza
"Barcol" de aproximadamente 13, por término medio.
Después de calentar durante un período adicional de
10 16 horas a 100°C. la superficie recubierta tenía una
dureza "Barcol" de aproximadamente 30, por término
medio, mientras que la dureza de la superficie no
tratada procedió solo aproximadamente 23. Esto de-
muestra que la 2-amino-4,6-dialoxi-1,3,5-triazina
15 dió lugar a una mejora decidida de la dureza de la
superficie del copolímero tratado con ella.

Ejemplo 10.-

	<u>Partes</u>
Estireno	150
20 2-amino-4,6-dialoxi-1,3,5-triazina	50
Peróxido de benzoylo	1

dieron por tendimiento un copolímero limpio, duro,
ligeramente amarillo, después de calentamiento jun-
tos durante 144 horas a 100°C. El copolímero se hin-
25 chó pero no se disolvió cuando fué sumergido en to-
lueno durante varios días.



223037

Ejemplo 17.-

	<u>Partes</u>
2,5-dicloro-estireno	150
2-aloxi-4,6-diamino-1,3,5-triazina	50

5 fueron mezclados y copolimerizados por calentamiento durante 72 horas a 100°C. El copolímero sólido resultante se hinchó pero no se disolvió cuando fue sumergido en tolueno durante varios días.

Ejemplo 18.-

	<u>Partes</u>
Estireno	150
Cianurato de trietililo	50
Peroxido de benzoilo	1

10 fueron un copolímero sólido después de mezclados y copolimerizados por calentamiento durante 72 horas a 100°C.

Ejemplo 19.-

	<u>Partes</u>
2-amino-4,6-dimetiloxi-1,3,5-triazina	100
Peroxido de benzoilo	2

20 fueron calentados juntos en baño de vapor para efectuar disolución del peroxido de benzoilo. La masa polimerizó rápidamente a estado sólido, pero luego se polimerizó más por calentamiento durante una hora a 85-90°C. y durante dos horas a 100°C. Fue obtenida una resina translúcida y quebradiza.

Ejemplo 20.-



223 037

Partes

	2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	45
	Sumarato de etilen-glicol (crista- lino)	55
	Peróxido de benzoilo	1
5	Algodón en copos	67

Fueron mezclados en seco y molidos para formar una composición de moldeo. Una muestra del compuesto de moldes resultante fue moldeada durante 5 minutos a 125° a 130° C. bajo una presión de unos 3,51 kg/cm².
 10 Fue obtenido un artículo duro, tenaz, opaco, bien moldeado con una arena "Barcol" de 60.

Ejemplo 21.-

Partes

	2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	60
15	Peróxido de benzoilo	1

Fueron mezclados y molidos, y luego aplicados a una placa de vidrio. La placa recubierta fue curada durante una hora a 100° C. Fue obtenida una película seca, con una adherencia muy buena al vidrio. Por
 20 cocción durante dos horas a 100° C. fue producida una película más dura.

Ejemplo 22.-

Partes

	Líquido de alcohol etílico de pentaeritritol y alcohol etílico	40,0
25	2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	40,0
	Peróxido de benzoilo	1,0

Se aplicó a una placa de vidrio una mezcla

16



223037

caliente de los anteriores ingredientes, después de lo cual fué cocida durante una hora a 100° C. Fué obtenida una película transparente, muy tenaz. La cocción durante dos horas a 100° C. dió una película más dura.

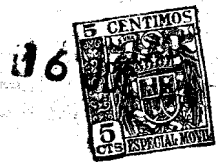
Ejemplo 23.-

	<u>Partes</u>
2-amino-4,6-dialoxi-1,3,5-triazina	100
Nileno	100
10 Peróxido de benzoylo	3

Fueron calentados juntos a reflujo (temperatura del baño a 130° C) durante 5 minutos. Se empezó a separar una masa blanca y sólida a los 2 o 3 minutos, y al cabo de 5 minutos la mezcla se había convertido en una masa blanda, opaca, blanca, fácilmente quebradiza. Se tornó una papilla por adición de metanol a la mezcla de la masa blanda, calentada dentro de la mezcla en un baño de vapor, filtración y secado del polímero resultante. El polímero seco y seco era blanco, blanco y pulverulento e insoluble en dióxido de carbono caliente. El polímero era también insoluble. Se carbonizó sin fundir cuando se calentó una muestra suya lentamente en un tubo de ensayo sobre una llana.

Ejemplo 24.-

	<u>Partes</u>
25 Estireno	145,5
2-amino-4,6-dialoxi-1,3,5-triazina	4,5
Peróxido de benzoylo	0,3



223037

Solución de alcohol polivinílico al 5%	60.0
(viscosidad media)	
Agua	790.0

Los ingredientes anteriores fueron vigorosamente agitados en un reactor provisto de un condensador de reflujo durante veintiséis horas y tres cuartos en una atmósfera de CO_2 , siendo elevada la temperatura gradualmente desde 41 a $69^\circ C.$ en la primera hora y cuarto, y de aquí a $90^\circ C.$ en las dos horas siguientes. El copolímero resultante estaba en forma de partículas algo transparentes, de forma irregular, aproximadamente del tamaño de 1 a 3 mm. Fue filtrado a través de una tela y lavado para quitar los fines. Las píldoras fueron echadas en agua fresca, emperando con agua de hielo, y transferencia luego del vaso que contenía las píldoras a un baño de vapor. El calentamiento fue continuado en el baño de vapor con varios cambios de agua fresca hasta que el líquido supernadante se mantuvo transparente. Las partículas lavadas del copolímero fueron secadas en la estufa durante 24 horas a 65 a $70^\circ C.$, y durante otras 24 horas a $90^\circ C.$ bajo un vacío de $685,3$ mm a 762 milímetros. Las partículas del copolímero seco, solas o mezcladas con materias de carga, pueden ser moldeadas bajo calor y presión para formar artículos moldeados varios de fabricación de buen color. Las partículas secas son casi completamente solubles en tolueno.



223037

Ejemplo 19.-

	<u>Partes</u>
2-amino-4,6-dialoxi-1,3,5-triazina	49,0
Humato de etilen-glicol (cristalino)	55,0
5 Serrin	66,7
Feruido de bonoilo	0,5

Los anteriores ingredientes fueron mezclados en poco mediante volteo en tambor rotativo durante varias horas, densificados por rabillos menuderos pequeños mediante tres pasos por rodillos fríos y laminado en el paso final. Los rabillos estaban a la temperatura ambiente al principio, sin circulación alguna de agua ni de vapor, pero con tendencia a calentarse al ir a medida que progresaba el tratamiento. 10 En la pasada final la lamina estaba blanda y plástica como recién salida de los rodillos pero se volvió dura y rígida por enfriamiento. Las chapas fueron partidas para formar una composición de molde, una muestra de la cual se moldeó durante 5 minutos 15 a 100° C. bajo una presión de unos 3,51 Kg/cm². Fue obtenido un artículo moldeado, duro, tenaz, con un buen aspecto de superficie. Tenía una dureza "Durocol" de 35 a 40.

Se obtienen resultados similares cuando se 25 substituye en la fórmula anterior el serrin por mica pulverizada (325 mallas). Los artículos moldeados con carga de mica dieron igualmente buenos tenaces, oscilando la dureza Durocol entre 40 y 53.



223037

Ejemplo 26.-

	<u>Partes</u>
2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	120,0
2-amino-4-butilamino-6-aloxi-1,3,5-triazina	120,0
5 Peroxido de Benzoylo	4,8

Los anteriores ingredientes, con excepción del peróxido de benzoylo, fueron mezclados y fundidos mediante calentamiento en un baño de vapor. El peróxido de benzoylo fué añadido a la fusión filtrada. La masa fundida fué vertida en forma de lamina o chapa de 3,17 mm x 76,2 mm x 88,90 mm entre placas de vidrio. La chapa colada se curó por calentamiento durante 6 horas a 100° C. Fué obtenido un copolímero colado, transparente, ligeramente amarillo. Este copolímero estuvo blando mientras estuvo caliente pero se endureció por enfriamiento.

Ejemplo 27.-

	<u>Partes</u>
2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	180,0
2-alóxi-4,6-diamino-1,3,5-triazina	60,0
Peroxido de benzoylo.	4,8

La compatibilidad de los anteriores ingredientes fué obtenida por calentamiento de un vaso que contenia los ingredientes mezclados en un baño de aceite a 100°C. durante unos minutos. Después de filtrar para quitar las impurezas, se adicionaron 4,8 partes de peróxido de benzoylo a la mezcla mientras



223037

esta se estuvo calentando en un baño de vapor. Al ser calentada momentaneamente en un baño de aceite a 100° C. la fusión del vapor finalizó y rápidamente experimentó una vigorosa copolimerización exotérmica. Después de enfriamiento, el copolímero estaba en forma de una masa dura, quebradiza y algo porosa.

Ejemplo 28-

1,5 de peróxido de benzoylo fueron disueltas en 50 partes de 2-amino-4,6-dialoxi-1,3,5-triazina que había sido licuada por calentamiento a unos 70-75°C. Dos capas de tela de vidrio que había sido calentada de antemano a 100°C. en una placa de vidrio fueron entonces impregnadas con la solución caliente. Después de aplicar una hoja protectora de papel de celofán y una segunda placa de vidrio se curó el laminado durante dos horas a 100° C. a presión de contacto. El panel plano resultante tenía un buen acabado, era muy rígido y tenía una dureza "Barcol" de 66.

0,5 partes de peróxido de benzoylo fueron disueltas en 50 partes de 2-amino-4,6-dialoxi-1,3,5-triazina a 70°C. Mientras se mantuvo caliente la solución fue transferida a una célula de vidrio y curada durante 16 horas a 70°C. y luego durante 4 horas y media a 100°C. La resina colada, transparente, tenía una dureza "Barcol" de 70. La resina curada era bastante difícil de romper cuando se mantuvo sobre una alfombra y se arto-cad yrió cuando se quitó de la llana.



16

223037

Ejemplo 29

0,4 partes de peróxido de benzoilo fueron disueltas en 20 partes de cloruro de triálilo. La solución fue luego transferida a una célula de vidrio y curada por calentamiento a 60°C. durante el noche y luego a 100°C. durante 5 horas. La lámina obtenida resultante era transparente y tenía un color amarillento. Tenía una dureza "Barcol" de 36.

Ejemplo 30-

0,7 partes de peróxido de benzoilo fueron disueltas en una solución que contenía (1) 100 partes de una resina epoxídica no saturada, más particularmente el duralto-epoxido de dietilen-glicol obtenido por reacción de 6 moles de dietilen-glicol, 5 moles de ácido fránico y 1 mol de ácido cetáico, y (2) cloruro de triálilo. Dos capas de tela de vidrio fueron impregnadas con la solución resinosa y luego curadas a presión de contacto entre placas de vidrio durante 5 horas a 100°C. El laminado obtenido era completamente rígido y tenía una dureza muy buena.

Ejemplo 31-

Una composición de moldeo fue preparada a partir de los siguientes materiales:

	<u>Partes</u>
25 2-amino-1,3-dialoxi-1,3,5-triazina	75,0
Mescla de 50,9 de peróxido de benzoilo y	
50,9 de resato de trifénilo	3,0



223037

Estearato de cinc 2,25
Antorilita 150,0

Los anteriores materiales fueron mezclados en seco en una máquina mezcladora durante 6 horas y luego fueron homogenizados y densificados por varios pasos a través de rodillos mezcladores. La composición laminada fue luego molida a un tamaño adecuado para moldeo. Una barra de 127 mm x 12,7 mm se moldeó a 121,19 C. durante 10 minutos bajo una presión de 55,15 kg/cm² y tuvo una densidad "Barcol" de 50.

Ejemplo 12.-

Se preparó una composición de moldeo a partir de los siguientes materiales:

	<u>Partes</u>
2-Anino-4,6-dialoxi-1,3,5-triazina	45,0
Formrato de etilen-glicol (cristalino)	55,0
Mezcla de 50 % de peróxido de benzolilo y 50 % de fosfato de tricresilo	5,0
20 Hidroquinona	0,01
Estearato de cinc	2,5
Antorilita	150,0

Todos los ingredientes excepto el material de carga fueron en primer lugar mezclados en seco, y la mezcla fue luego mezclada con el material de carga y continuaron mezclándose en una máquina mezcladora hasta que la mezcla se convirtió para dar una

16



223 037

consistencia pastosa, fuerte, y que estaba algo caliente. Esto requirió aproximadamente dos horas y media.

La composición fué luego entriada y molida hasta un tamaño adecuado para moldeo. Se moldeó una barra de 127 mm x 12,7 mm x 12,7 mm y a seis toneladas de presión durante 10 minutos. Esta barra era dura y tenaz. Tenía una dureza "Barcol" de 60 y extraordinaria resistencia al arco, más particularmente una resistencia al arco de 200 segundos.

10 Ejemplo 33.-

	<u>Partes</u>
Fumarato-sobacato de dietilen-glicol	
preparado como queda descrito en el ejemplo 11	700
Cianurato de trialilo	150
15 Estireno (libre de inhibidor)	150
Peróxido de benzoilo	5

20 fueron congelados y calentados en un baño de vapor para asegurar completa solución del peróxido catalizador. Un artículo laminado con dos capas fué obtenido por cura entre dos placas de vidrio superpuestas de rejas de tela de vidrio impregnadas en la composición polimerizable anterior durante dos horas a 120° C. y a presión de contacto. El laminado estaba completamente curado, duro, compacto, brillante, transparente y flexible. El copolímero de 25 fumarato-sobacato de dietilen-glicol, cianurato de trialilo y estireno, que fué producido in situ, rellenó los intersticios de la tela de vidrio.



223 03 7

Se comprenderá, por supuesto, por los técnicos de la especialidad que el invento no se limita a los ingredientes específicos mencionados en los anteriores ejemplos explicativos ni a las particulares proporciones dadas aquí. Así, en lugar de peróxido de benzilo, se puede emplear cualquier otro catalizador de polimerización, de los cuales se han dado ya numerosos ejemplos anteriormente. De igual modo, se pueden emplear otros derivados telúricos distintos de los expuestos en los ejemplos.

Las composiciones polimerizables de este invento que comprenden una mezcla de ingredientes compatibles y polimerizables de las clases descritas aquí anteriormente tienen una amplia variedad de aplicaciones. Por ejemplo, se pueden usar en la producción de composiciones de moldeo, con o sin materias de carga, y en la producción de artículos moldeados; como agente aglutinante en la producción de artículos laminados; como composiciones de recubrimiento para uso en acabados para madera, metales, plásticos, etc., o en el tratamiento de materiales fibrosos, por ejemplo, papel, tela, cuero, etc.; como impregnantes para materiales fibrosos, como composiciones aislantes de la electricidad, etc. Son especialmente adecuados para uso en la fabricación de artículos laminados. Un material fibroso, por ejemplo, papel u hoja de tela, caucho, etc., se impregna con el material polimerizable en estado líquido. Si la hoja seca, impregnada, se sujeta y aplastada bajo calor, por ejemplo, a 100-200°C

16



223037

y presión, por ejemplo, a presiones que oscilan entre la presión de contacto y $281,200 \text{ kg/cm}^2$ - $351,900 \text{ kg/cm}^2$ según la particular composición empleada. Para muchos objetos en los que se requieren materiales de alta resistencia, la tela de vidrio es especialmente adecuada para la producción de laminados, pero se pueden emplear otros materiales fibrosos además de los anteriormente mencionados, por ejemplo, los compuestos de ésteres de la celulosa o que contienen ésteres de la celulosa (por ejemplo, acetato de celulosa), fibras de celulosa regeneradas, rayón, fibras sintéticas, por ejemplo nylon, fibras de poli-acrilo-nitrilo, composiciones poliméricas de carácter de vinilideno tales como las que se venden con la marca de "Saran", etc. También se pueden usar en varias aplicaciones eléctricas como aislantes, por ejemplo, como impregnantes de bobinas.

Estos nuevos polímeros y copolímeros también son particularmente útiles para la producción de artículos moldeados. Las composiciones se pueden emplear solas o en mezcla con un material de carga, colorante, pigmento, opacificante, lubricante, etc. Entre los materiales de carga que se pueden emplear están la pulpa de celulosa alfa, las fibras de amianto, el algodón en rama, recortes de tela, fibras de vidrio, serrín, mica en polvo, arena, arcilla, tierra de diatomeas, etc.

Las composiciones sólidas, polimerizables, deben especialmente no pegajosas, de este invento, por ejem-

16



223037

223037

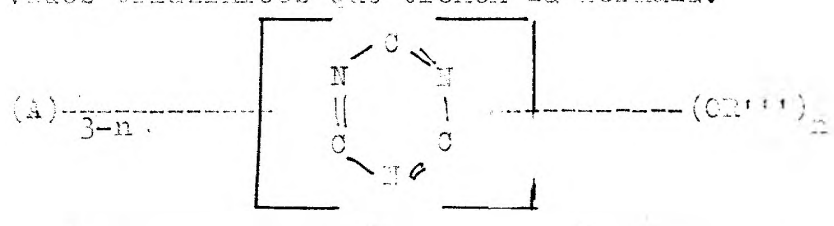
polisiloxano, hidrocarburo-sustituídos, por ejemplo, resinas de metil-poli-siloxano, resinas de metil-fenil-poli-siloxano, resinas de fenil-poli-siloxano, resinas alquídicas convencionales del tipo no polimerizable, etc.

5 Los polímeros y copolímeros de este invento también se pueden modificar por incorporación a ellos de caucho o productos sintéticos parecidos al caucho.

F O R M U L A
=====

10 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de este patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

15 1ª.- Mejoras introducidas en la preparación de mezclas resinosas polimerizables que contienen uno o más derivados triamínicos que tienen la fórmula:



20 en la que A representa un radical amoniacal seleccionado de la clase siguiente por:

25 1) - radicales monovalentes de hidrocarburos alifáticos saturados, aromáticos y aromáticos halogenados en el núcleo.



223037

b). - radicales representados por la fórmula $-R'R''$ en la que R y R' son hidrógeno, radicales monovalentes de hidrocarburos alifáticos saturados o radicales monovalentes de hidrocarburos aromáticos o aromáticos halogenados en el núcleo, y

c). - radicales representados por la fórmula $-OR''$ tiene el mismo significado que R y R'.

R'' representa un radical monovalente que es el residuo de un alcohol primario, monovalente, no saturado en el enlace etilénico, que contiene por lo menos 3 y no más de 10 átomos de carbono, y n es 1, 2 ó 3.

28. - Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que las mezclas también contienen uno o más materiales monómeros diferentes de dichos derivados oximínicos que copolimerizables con ellos.

29. - Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas por el hecho de que dichos otros materiales monómeros incluyen uno o más compuestos que contienen un grupo $CH_2 = C <$.

30. - Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas por el hecho de que dichos otros materiales monómeros incluyen uno o más compuestos que contienen uno o más grupos $CH_2 = C <$ que están modificados por uno o más grupos alifáticos saturados o aromáticos, ácidos poliacarboxílicos, ácidos poliacarboxílicos saturados o ácidos poliacarboxílicos aromáticos.



16 JUL

223037

5 68. - Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas por el hecho de que dichos otros materiales monómeros incluyen uno o más éteres de éteres policarbonílicos en astur los en las posiciones alfa y beta, de la serie alifática.

10 69. - Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas por el hecho de que dicha composición polimerizable también contiene un catalizador para acelerar la polimerización de dichos derivados triazínicos.

70. - Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas por el hecho de que uno de dichos derivados triazínicos es el cloruro de trietililo ó 2-amino-4,6-dialoxi-1,3,5-triazina.

15 71. - Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, según las cuales, la composición resaca que comprende la mezcla esté en estado polimerizado.

20 92.- Mejoras introducidas en la preparación de mezclas resacas polimerizables

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

Esta Memoria consta de sesenta y una hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 16 JUL 1957

Alberto de Elshaur
Por Poder