

228558

228558

P.- 14.462.-

R. 11932. Case 14080



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE PREPARAR UNA COMPOSICION COPOLIMERA FORMADORA DE PELICULAS".

=====

Este invento se refiere a nuevas composiciones polimerizables y a composiciones copolímeras formadoras de películas, producidas a partir de ellas, que son particularmente adecuadas para formar composiciones para recubrimientos superficiales que tengan excelentes resistencia al deterioro

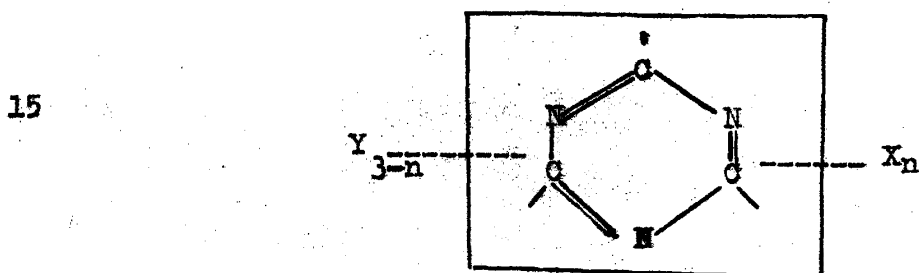
228558

y resistencia química, junto con una notable flexibilidad, conservación de color y estabilidad del color.

De acuerdo con el invento se proporciona una composición polimerizable que comprende una mezcla de:

5 (A) el producto de reacción de (1) un ácido carboxílico alfa, beta-no-saturado, y si se desea un ester alquilico de un ácido carboxílico alfa, beta-no-saturado, y (2) un compuesto polimerizable diferente que contenga un grupo $\text{CH}_2 = \text{C} <$, y

10 (B) el producto de reacción dehidrohalogenado entre una monohalohidrina de un alcohol trivalente saturado y un compuesto que tenga la fórmula general:



20 en donde X es un halógeno, Y es un miembro elegido del grupo que consta (a) hidrógeno o un radical alquilo, alkenilo, arilo, alkarilo o aralkilo, (b) un radical amínico representado por la fórmula $-\text{NRR}'$, teniendo R y R' la misma significación que en (a), y (c) un radical representado por la fórmula $-\text{OR}''$, siendo R'' un radical alquilo, alkenilo, arilo, alkarilo, o aralkilo, y n es un número entero no mayor de 3.

25 El producto de reacción (A) debe de tener un índice de acidez por lo menos 15 y de preferencia entre 25 y 100. La re-

1
228558

lación en peso de (A) a (B) debe estar entre unos 95:5 y 60:40, y preferentemente entre unos 80:20 y 70:30.

Composiciones copolímeras formadores de película de acuerdo con el invento se producen reaccionando primeramente (1) y (2), preferentemente en un disolvente inerte para producir (A), y reaccionando entonces (A) y (B) de preferencia en un disolvente inerte.

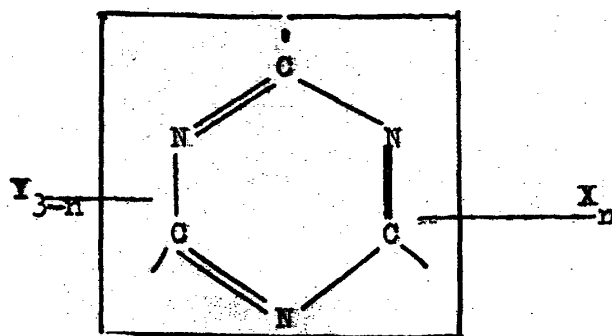
En la producción de películas, (A) puede mezclarse con (B) para formar la composición polimerizable, y esta mezcla física puede aplicarse entonces como composición de recubrimiento obteniendo películas de la misma y puede secarse bien por secado al aire o por cocción en horno, produciendo una película que tiene todas las propiedades convenientes indicadas anteriormente.



MAY

228558

Las triazinas oxiránicas, que se emplean como productos reaccionantes en la práctica del procedimiento del presente invento, son compuestos polimerizables que contienen un anillo de triazina y por lo menos 1 y no más de tres grupos epoxi reactivos. Estos compuestos oxiránicos polimerizables, que contienen por lo menos un anillo oxiránico y un anillo de triazina, pueden obtenerse por reacción entre una monohalohidrina de un alcohol alifático saturado trihidroxílico, en la que el agrupamiento halógeno se elige del grupo que consta de cloro, bromo y yodo, y un compuesto representado por la fórmula general:





228558

5 en donde X representa un grupo halógeno, Y representa (a) un miembro elegido del grupo que consta de hidrógeno, radicales alkilo, alkenilo, arilo, alkarilo y aralkilo, (b) radicales amínicos representados por la fórmula -NRR', donde R y R' representa cada uno un miembro con la misma significación de (a), y (c) radicales representados por la fórmula -OR'', en la que R'' representa un miembro elegido del grupo que consta de los radicales alkilo, alkenilo, arilo, alkarilo y aralkilo y n representa un número entero que es por lo menos 1 y no mayor que 3. De la consideración de la fórmula anterior se advertirá que cuando n es 3 no habrá radicales representados por Y unidos al núcleo de triazina.

15 Ejemplos aclaratorios de radicales hidrocarburos que pueden representar R, R' y R'' en la fórmula anterior son los siguientes: Los radicales alifáticos saturados como el metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo terciario, amilo, imohexilo, octilo, decilo, dodecilo, octadecilo y similares, incluyendo radicales saturados cicloalifáticos como el ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y grupos alifáticos saturados sustituidos por aromáticos como el bencilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilisopropilo, etc.; grupos aromáticos como el fenilo, bifenilo, naftilo, etc., incluyendo grupos aromáticos sustituidos por alifáticos saturados, p. ej., tolilo, xililo, etilfenilo, propilfenilo, isopropilfenilo, butilfenilo, etc.

25 Ejemplos aclaratorios de radicales alkenilo que pueden emplearse en la fórmula anterior son alilo, metalilo, etalilo,



228558

propalilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 2-hexenilo, 3-henenilo, etc. Ejemplos de compuestos abarcados por la fórmula anteriormente indicada aquí, que reaccionan con una monohalohidrina de un alcohol trihidroxílico alifático saturado para formar el producto reaccionante (4) son los siguientes: cloruro cianúrico; 2,4-dicloro-1,3,5-triazina; 2,4-dibromo-6-fenil-1,3,5-triazina; 2,4-dicloro-6-metil-1,3,5-triazina; 4,6-diiodo-2-aloxi-1,3,5-triazina; 2,4-dicloro-6-metoxi-1,3,5-triazina; 2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina; 2-butilamino-4,6-dibromo-1,3,5-triazina; 2-dialilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina; 2,4-diamino-6-cloro-1,3,5-triazina; 2-amino-4-bromo-6-metilamino-1,3,5-triazina; 2-amino-4-yodo-6-o-tolueno-1,3,5-triazina; 2-cloro-4-di(n-butil)amino-6-etilamino-1,3,5-triazina; 2,4-bis(dialilamino)-6-fluoro-1,3,5-triazina; 2-cloro-4-hexilamino-6-feniletilamino-1,3,5-triazina; 2-amino-4-bromo-6-propil-1,3,5-triazina; 2-amino-4-cloro-6-propil-1,3,5-triazina; 2-cloro-4-etilamino-6-fenil-1,3,5-triazina; 2-butil-4-cloro-6-propilamino-1,3,5-triazina; 2-bromo-4,6-bis(dialilamino)-1,3,5-triazina; 2-fluoro-4-metilamino-1,3,5-triazina; 2-amino-4-cloro-1,3,5-triazina; 2-amino-4-cloro-6-fenoxi-1,3,5-triazina; 2-cloro-4-metilamino-6-metoxi-1,3,5-triazina; 2-di(n-butil)amino-4-yodo-6-metoxi-1,3,5-triazina; 2-bromo-4-diethylamino-6-fenoxi-1,3,5-triazina; 2-bromo-4-etoxi-6-octilamino-1,3,5-triazina; 2-ciclohexilamino-4-etoxi-6-yodo-1,3,5-triazina; 2,4-di-etoxi-6-fluoro-



228558

1,3,5-triazina; 2-cloro-4,6-dibutoxi-1,3,5-triazina; 2-cloro-4,6-difenoxi-1,3,5-triazina; 2-bromo-4-fenoxi-1,3,5-triazina; 2,4-diiodo-6-fenoxi-1,3,5-triazina; 2-fluoro-1,3,5-triazina; 2-cloro-4-decil-6-p-terc-butilfenoxi-1,3,5-triazina; 2-bromo-4-fenil-6-p-terc-butilfenoxi-1,3,5-triazina; 2-cloro-4,6-dipropil-1,3,5-triazina; 2-cloro-4-metil-1,3,5-triazina, y similares.

Las monohalohidrinias de un alcohol alifático saturado trihidroxílico que se utilizan en la reacción con las triazinas mencionadas anteriormente, para preparar las triazinas oxiránicas utilizadas en la preparación del producto del presente invento, son derivadas de un alcohol trihidroxílico como la glicerina, butanotriol-1,2,4; pentanotril-1,2,5; hexanotriol-1,2,6 y compuestos análogos. Las halohidrinias se distinguen por tener por lo menos un grupo hidroxilo primario y preferentemente un hidroxilo primario y otro secundario. El átomo de halógeno es preferible que esté sustituido en un átomo de carbono adyacente al átomo de carbono que soporta el hidroxilo secundario. Los halógenos pueden incluir cloro bromo y yoda. La alfa-monoclorhidrina de la glicerina (1-cloro-propanodiol) es el alcohol halogenado preferido y compuestos análogos sencillos pueden representarse por



donde U representa radicales alquileno y Z representa hidrógeno y radicales alifáticos. De este modo, las halohidrinias pue-

228558

den incluir 1-cloro-butanodiol-2,4; 3-cloro-pentanodiol-1,4; etc. La beta-monoclorhidrina de la glicerina representa un compuesto en el que una monohalohidrina con dos hidroxilos primarios puede utilizarse en nuestro invento. Otras halohidrinas que pueden encontrar aplicación en el invento son el 3-clorobutanodiol-1,2; 2-bromobutanodiol-1,3; 1-cloropentanodiol-2,5; 3-yodopentanodiol-3,5; 1-cloroexanodiol-2,6; 2-bromoexanodiol-3,6; 3-cloro-exanodiol-1,2 y similares.

En la reacción entre la halotriazina y la monohalohidrina, la reacción probablemente tiene lugar primero por la posición hidroxilo primario de la última. En la segunda fase, el hidroxilo secundario participa en la dehidrohalogenación, conduciendo a la formación del anillo oxiránico. Puesto que el grupo halógeno del alcohol se separa del compuesto, no tiene importancia que halohidrina se utilice como material de partida, desde el punto de vista del grupo halógeno.

Los ejemplos siguientes se dan a modo de aclaración de la producción de triazinas oxiránicas, que se utilizan como productos reaccionantes en el presente invento.

A PREPARACION DE CIANURATO DE TRIGLICIDILO

184 partes de cloruro cianúrico y 331,5 partes de alfa-mono-clorhidrina de la glicerina se disolvieron en 1200, partes de dioxano. A la solución de dioxano agitada vigorosamente se añadieron 240 partes de hidróxido sódico seco finamente pulverizado, durante un periodo de 2 horas.

7
6

228558

Fuó necesaria alguna refrigeración exterior para mantener la temperatura entre 25-35° C. La mezcla se agitó todavía durante 5 horas a unos 30-35° C. y a continuación se filtró. El sólido se exprimió hasta sequedad, se hizo una pasta con 300 partes de dioxano nuevo a 40° C. y se volvió a filtrar. Los filtrados combinados se concentraron a presión reducida, manteniendo la temperatura del recipiente por debajo de 35° C, dando 550 partes de solución que tenía 36,5 por ciento de sólidos.

5

10

B PREPARACION DE 2-GLICIDIL-4,6-DIMETOXI-1,3,5-TRIAZINA

5,5 partes de alfa-monoclorhidrina de la glicerina y 8,8 partes de 2-cloro-4,6-dimetoxi-1,3,5-triazina se disolvieron en 70 partes de dioxano. Se añadieron 4 partes de hidróxido sódico pulverizado y la temperatura se mantuvo a 35-38° C. La mezcla de reacción se agitó 5 horas a 27-30° C. y se filtró. La solución de dioxano se concentró entonces a vacío por debajo de 35° C. dando un producto de reacción aceitoso fluido que contenía 53,3 por ciento del oxígeno oxiránico esperado.

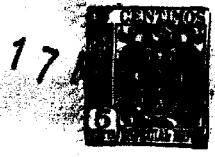
15

20

C PREPARACION DE 2-GLICIDIL-4,6-DIFENOXI-S-TRIAZINA

La 2-cloro-4,6-difenoxi-s-triazina se preparó según el método descrito en J.A.C.S. 73, página 2992 (1951). 30 partes del mismo junto con 11 partes de alfa-monoclorhidrina de la glicerina se disolvieron en 75 partes de dioxolano y se añadieron agitando la mezcla, durante un período de 20 minutos, 8 partes de hidróxido sódico pulverizado, controlando mientras tanto la temperatura a 25-30° C. Después de la adición se mantuvo esta temperatura durante otra hora, filtrando entonces la mezcla. La solución obtenida cuando se secó a

25



228558

70°C. produjo una película resinosa, transparente e incolora.

D PREPARACION DE 2-AMINO-4-GLICIDIL-6-DIBUTILAMINO-S-TRIAZINA

5 1,3 partes de 2-amino-4-cloro-6-dibutilamino-s-triazina y 0,55 partes de alfa-monoclorhidrina de la glicerina se disolvieron en 10 partes de acetona y se hicieron reaccionar con 0,40 partes de hidróxido sódico a 20-25°C. La solución obtenida produjo por secado un producto parcialmente cristalino. La técnica de absorción en el infrarrojo descubrió la presencia de grupos epoxido en el producto.

E PREPARACION DE 2-AMINO-4-GLICIDIL-6-FENILAMINO-S-TRIAZINA

15 1,1 partes de 2-amono-4-cloro-6-fenilamino-s-triazina y 0,55 partes de alfa-monoclorhidrina de la glicerina se hicieron reaccionar como antes con 0,4 partes de hidroxido sódico, utilizando 10 partes de dioxano como disolvente. El producto recuperado era parcialmente cristalino.

F PREPARACION DE 2-GLICIDIL-4,6-DI(FENILAMINO)-1,3,5-TRIAZINA

20 0,75 partes de 2-cloro-4,6-di(fenilamino)-1,3,5-triazina y 0,28 partes de alfa-monoclorhidrina de la glicerina se hicieron reaccionar con 0,20 partes de hidróxido sódico en 7,5 partes de eter dietílico del etilenglicol. El producto recuperado de la solución era en parte cristalino. Cuando se calienta en primer lugar funde y después se solidifica debido a sus características termoendurecibles.



228558

G PREPARACION DE 2,4-DIGLICIDIL-6-p-TERC-BUTIL-FENOXI-s-TRIAZINA

La 2,4-dicloro-6-p-terc-butilfenoxi-s-triazina se preparó de acuerdo con el método descrito en J.A.C.S. 73, página 2991 (1.951). Se agitaron 77 partes de una solución en acetona que contenía 14,9 partes de triazina y 11,1 partes de alfa-monoclorhidrina de la glicerina y se añadieron 8,0 partes de hidróxido sódico. La reacción exotérmica se controló a 20-25°C. durante 3 cuartos de hora. La temperatura se elevó entonces y se mantuvo 1 hora a 50°C. El producto principal aislado en solución secado a 70°C. forma un material claro balsámico. Este se endurece para dar una película clara, ligeramente quebradiza, después de calentarlo durante una hora a 120°C. Por contacto con acetona se hinchó solo debilmente. La presencia de un grupo epoxido se reveló por la técnica de absorción infrarroja y también por valoración, después de digestión con clorhidrato de piridina.

H PREPARACION DE 2,4-DIGLICIDIL-6-FENOXI-s-TRIAZINA

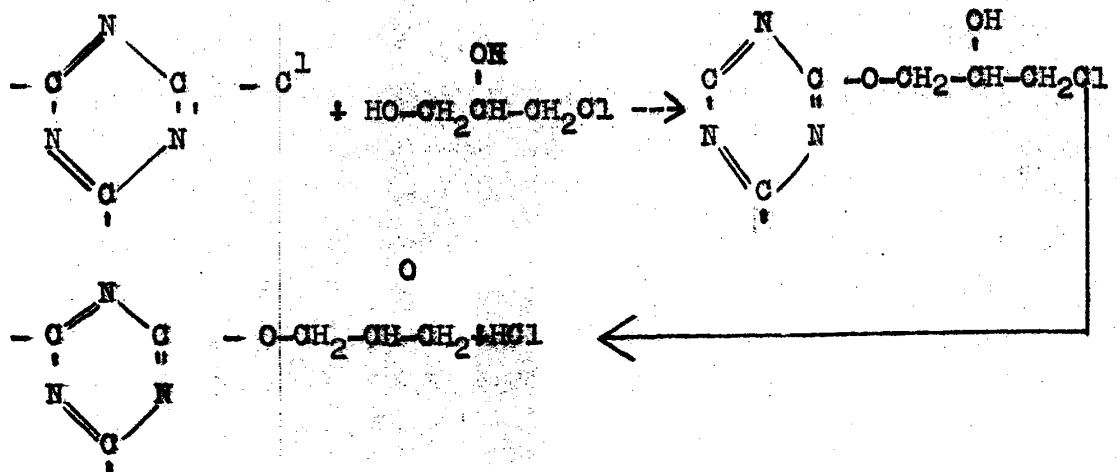
La 2,4-dicloro-6-fenoxi-s-triazina se preparó a partir de cloruro cianurico, fenol e hidróxido sódico, por reacción de cantidades equimoleculares en solución acetona-agua a 0-5°C. y se aisló en forma cristalina seca. 24 partes junto con 22 partes de alfa-monoclorhidrina de la glicerina se disolvieron en 50 partes de metil-isobutil-cetona y se hicieron reaccionar con 16 partes de hidroxido sódico a 20-25°C. En el producto de reacción en forma de solución se ensayaron sus características como formador de película. Cuando se seca a

17
CENTROS
BIBLIOTECA

228558

70°C., la solución produce una película plástica, blanda, e incolora. La calefacción a 120°C. durante 1 hora fué suficiente para endurecerla hasta un estado ligeramente quebradizo. El contacto con el disolvente original tiene entonces practicamente poco efecto. La solución del producto sin polimerizar resistió la dilución con un volumen igual de tolueno.

La reacción implicada en la preparación de derivados glicidilicos de estas triazinas es un mecanismo en dos fases. Por ejemplo, cuando el cloruro cianurico se hace reaccionar con alfa-monoclorhidrina de la glicerina en un disolvente apropiado, en condiciones suaves de calefacción y añadiendo un aceptor de HCl adecuado se forma en primer lugar un derivado del tipo cianurato de clorohidroxipropilo. El aceptor de HCl, añadido a la mezcla de reacción dehidrohalogena los grupos clorohidroxipropilo a radicales glicidilo, formando así un producto polimerizable que contiene los dos grupos oxiranos y triazina. Las fórmulas siguientes indican el mecanismo de reacción





228558

En la preparación de estos derivados de triazina, la proporción molar de la monohalohidrina de un alcohol alifático saturado trihidroxílico al compuesto triazínico, representado por la fórmula general antes indicada, estará determinado por el número de halógenos presentes en el último compuesto. Por ejemplo, cuando se emplea cloruro cianurico, se utilizarán tres moles de la monohalohidrina del alcohol trihidroxílico por cada mol de cloruro de cianurilo, si se desea preparar el derivado trisustituido. Cuando se emplean compuestos como la 2-cloro-4,6-dimetoxi-1,3,5-triazina, se utilizará un mol de monohalohidrina del alcohol trihidroxílico. Análogamente, cuando se utiliza un compuesto dihalo-triazínico, se emplearán 2 moles de una monohalohidrina de un alcohol alifático saturado trihidroxílico por mol de compuesto. De este modo, se observará que la proporción molar de monohalohidrina a halotriazina puede variar de aprox. 1:1 a aprox. 3:1, dependiendo de la halo-triazina particular que reacciona y del producto final deseado. Un ligero exceso de monohalohidrina puede usarse en nuestro invento, si se desea. Una proporción molar de menos de un mol de monohalohidrina por halógeno presente en la fórmula general, puede ser utilizada también. Así, cuando el cloruro cianurico se hace reaccionar con una monohalohidrina, pueden emplearse 1,2 o 3 moles de monohalohidrina. También es posible esta variación en la proporción molar de monohalohidrina cuando está presente un compuesto dihalogenado de la fórmula general. En este caso, pueden hacerse reaccionar 1 ó 2 moles de monohalohidrina con un mol de compuesto dihalogenado.



228558

La temperatura de la reacción debe estar en el intervalo de unos 0° C. a unos 75° C. prefiriéndose para el rendimiento óptimo un intervalo de unos 25° C. a unos 35° C. A temperaturas elevadas el aceptor de halógeno tiende a descomponer el anillo oxiránico, mientras a bajas temperaturas la separación de los halógenos del compuesto triazínico no es completa y por consiguiente el rendimiento en oxirano es bajo. Para obtener elevados rendimientos de las triazinas oxiránicas de los mejores resultados la adición lenta de un aceptor para el halógeno liberado, p. ej., durante un período de una a dos horas, con un mínimo de refrigeración necesaria para controlar la reacción exotérmica, y un tiempo adicional de reacción de unas 2 a 5 horas, con un tiempo preferido de unas 4 horas. El disolvente empleado en el procedimiento de nuestro invento está limitado a aquellos que son no-reactivos hacia el compuesto triazínico, la monohalohidrina del alcohol trihidroxílico, el grupo oxiránico formado o el aceptor de halógeno, y debe disolver los productos reaccionantes y el producto que contiene el oxirano. Un disolvente satisfactorio es el dioxano. Otros disolventes que pueden encontrar aplicación en el procedimiento presente son acetona, éter dimetilico del etilenglicol, éter dietílico del dietilenglicol, dioxolano, dimetilformamida, metil-isobutil-cetona, diclorobenceno, etc. De un examen de la fórmula indicada del mecanismo de reacción, se observará que durante la dehidrohalogenación se formará HCl, HI, HF ó HBr, dependiendo del halógeno presente en particular en el compuesto de la fórmula general y también del halógeno presente en la monohalohidrina. Según se utiliza aquí, un aceptor de halógeno es cualquier compuesto que acepte o neutralice el ácido halogenado formado. La cantidad de aceptor de halógeno introducido en la mez-



228558

5 cla de reacción estará determinado, por tanto, por el número de átomos de halógeno liberados durante la reacción. Con objeto de asegurar una aceptación o neutralización completa del halógeno liberado, puede introducirse en la masa de reacción un exceso de aceptor de halógeno, sin que esto sea perjudicial para la reacción deseada. Cualquier exceso de aceptor de halógeno presente puede separarse fácilmente del producto de reacción. Aceptores de halógeno adecuados son los productos inorgánicos básicos como hidróxido sódico, óxido 10 cálcico, óxido bórico, carbonato sódico, hidróxido potásico, bicarbonato sódico, hidróxido cálcico, óxido potásico, carbonato bórico, hidróxido bórico, aluminato sódico y similares.

Uno de los productos reaccionantes esenciales en la preparación del copolímero utilizado en el presente invento es un compuesto polimerizable que contenga un grupo 15 $\text{CH}_2 = \text{C} <$, cuyo compuesto sea distinto de un ácido carboxílico alfa-beta no saturado. Entre los compuestos específicos de este tipo que pueden utilizarse están los estirenos, tanto sustituidos en el núcleo como en la cadena lateral, así como el estireno per se. Entre los estirenos sustituidos 20 en la cadena lateral que pueden utilizarse están el alfa-metil-estireno, alfa-etil-estireno, alfa-cloro-estireno y similares. Entre los estirenos sustituidos en el núcleo que pueden utilizarse están los orto, meta y para-alkil-estirenos, como el 25 o-metilestireno, m-etilestireno, p-propilestireno, o los polialkilestirenos, como el 2,4-dimetil-estireno, 2,5-dietil-estireno, 3,4-dimetilestireno y similares. Otros estirenos sus-

17
228558

tituidos en el núcleo que pueden utilizarse con los o-, m-,
ó p-halo-estirenos, como el o-cloro-estireno, p-bromo-esti-
reno, m-yodo-estireno, 2,4-dicloro-estireno, 2,5-dicloro-
estireno, 3,4-dibromo-estireno y similares. También pueden
5 emplearse otros sustituyentes halógeno, como yodo y fluoro
en posiciones como estas o comparables. Pueden sustituirse
en el núcleo otros sustituyentes alquilo, como los indicados
aquí anteriormente, p.ej., isopropilo, butilo, pentilo, hexi-
lo y similares. Ejemplos aclaratorios de otros compuestos que
10 pueden emplearse son el nitrilo acrílico, nitrilo metacríli-
co, nitrilo etacrílico o los ésteres alquílicos de ácidos
carboxílicos alfa-beta no-saturados que contengan un grupo
 $\text{CH}_2 = \text{C} <$ polimerizable, como los ésteres metílico, etílico,
propílico, butílico, hexílico y octílico del ácido acrílico,
15 ácido metacrílico y similares. Entre otros compuestos de es-
ta clase que pueden utilizarse están el alcohol alílico, ace-
tato de alilo, alcohol metilalílico, lactato de alilo, el
éster alílico del ácido alfa-hidroxiisobutírico, acrilato de
alilo, metacrilato de alilo, carbonato de dialilo, malonato
20 de dialilo, oxalato de dialilo, succinato de dialilo, gluco-
nato de dialilo, metilgluconato de dialilo, adipato de dia-
lilo, el éster dialílico del ácido acelaico, sebazato de dialil-
lo, tartronato de dialilo, tartrato de dialilo, dialil-sili-
cona, silicato de dialilo, fumarato de dialilo, maleato de
25 dialilo, mesaconato de dialilo, citraconato de dialilo, glu-
taconato de dialilo, el éster dialílico del ácido mucónico,
itaconato de dialilo, ftalato de dialilo, el éster dialílico

228558

del anhídrido endo-metilen-tetrahydroftálico, tricarbaliato
de trialilo, aconitato de trialilo, citrato de trialilo, fos-
fato de trialilo, fosfato de trimetalilo, el ester dialílico
del dicarbonato de etilenglicol, el éster dialílico del dima-
5 lonato de etilenglicol, el ester dialílico del dioxalato de
etilenglicol, el ester dialílico del dicarbonato de dietilen-
glicol, el ester dialílico del dimalonato de dietilenglicol,
el ester dialílico del dioxalato de dietilenglicol, el ester
dialílico del ácido carbónico o de otros ácidos dicarboxíli-
10 cos, diesteres de otros glicoles, p. eje., propilenglicol,
los butilenglicoles, trietilenglicol, etc., silicato de te-
traalilo y otros esterres tetraalílicos.

Los ácidos carboxílicos alfa-beta no saturados
que pueden utilizarse en la preparación de los polímeros del
15 presente invento pueden ser tanto ácidos monocarboxílicos
como ácidos policarboxílicos, pero es necesario que la no sa-
turación de estos ácidos este entre los átomos de carbono al-
fa-beta. Entre los ácidos que pueden emplearse están el áci-
do acrílico, ácido crotonico, ácido isocrotonico, metacríli-
20 co, fumérico, maleico, glutacónico, citracónico, itacónico,
y similares. Pueden utilizarse, siempre que sean asequibles,
los anhídridos de estos ácidos y pueden emplearse además
mezclas de estos ácidos o sus anhídridos en la preparación
de los productos del presente invento. Cuando se utilizan los
25 anhídridos, no debe estar presente más de un doble enlace in-
saturado etilénicamente. El componente ácido del producto
de reacción, designado a veces en este caso como (1), debe

17
16

228558

utilizarse en cantidad suficiente de tal modo que el producto de reacción del ácido carboxílico alfa-beta-no-saturado, el material $\text{CH}_2 = \text{C} <$, con o sin el ester alquílico del ácido carboxílico alfa-beta no saturado, tenga un índice de acidez de por lo menos unos 15 y preferentemente entre unos 25 y 100. Es desde luego posible obtener un polímero que tenga un índice de acidez sustancialmente mayor de 100, como p. ej., un índice de acidez de 500.

El tercer producto reaccionante para el proceso de polimerización no es perentorio aunque es preferido y se identifica en este caso como (2), esto es, un ester alquílico de un ácido carboxílico alfa-beta- no saturado. Se incluirán en este grupo los esteres alquílico, como los esteres metílico, etílico, propílico, isopropílico, butílico, pentílico, hexílico, octílico, nonílico, decílico, laurílico, octadecílico, de ácidos como el ácido acrílico, ácido crotonico, ácido isocrotonico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido glutacónico, ácido citracónico, ácido itacónico, y similares. La cantidad de ester alquílico del ácido carboxílico alfa-beta no saturado presente en la mezcla de reacción preferida, dependerá de la cantidad de compuesto polimerizable del tipo del grupo $\text{CH}_2 = \text{C} <$ que esté presente. La relación entre el compuesto tipo $\text{CH}_2 = \text{C} <$ y el ester alquílico del ácido carboxílico alfa-beta no saturado no debe ser menor de 1:1, respectivamente, y no mayor que 6:1 compuesto del grupo $\text{CH}_2 = \text{C} <$ a ester, respectivamente. De preferencia se utilizará una relación molar entre 2:1 y 4:1 aproximadamente, habiéndose

17
228558

observado que es óptima una relación molar de 3:1.

La relación en peso entre el polímero de (1) y (2) ó (1), (2) y (3) y el compuesto oxirano-triazínico puede variarse en un intervalo razonable, como entre 95:5 y 60:40, respectivamente. Se prefiere, sin embargo, que la relación en partes en peso entre estos productos reaccionantes esté entre 80:20 y 70:30, respectivamente.

En la práctica del procedimiento del presente invento puede añadirse el ácido carboxílico alfa-beta no saturado, el compuesto tipo $\text{CH}_2 = \text{C} <$, con o sin el ester alquílico del ácido carboxílico alfa-beta no saturado, en un recipiente de reacción apropiado y hacerlos reaccionar para formar el polímero, que tenga un índice de acidez de por lo menos 15, y después de ésto mezclar el polímero con el derivado oxirano-triazínico, produciendo la composición del presente invento. Con objeto de que el presente invento pueda entenderse completamente, se indican a continuación los ejemplos siguientes en los que todas las partes son partes en peso. Estos ejemplos se indican principalmente con objeto de servir de aclaración y toda enumeración específica de detalle aquí contenida no debe interpretarse como una limitación sobre el caso, excepto como se indica en las reivindicaciones anejas.

EJEMPLO 1

50 partes de acetato de anilo se introducen en un recipiente de reacción apropiado, provisto de termómetro, agitador y refrigerante de reflujo. El acetato se calienta a

228558

la temperatura de reflujo, después de lo cual se añade el acetato que refluje, en pequeñas cantidades, durante un período de una hora aproximadamente, una mezcla de 9,6 partes de ácido acrílico glacial, 28,7 partes de estireno, 11,7 partes de acrilato de butilo y 1,0 partes de hidroperóxido de cumeno. Cuando la adición de la mezcla es completa, la mezcla de reacción se refluje durante otras 5 horas. La viscosidad es 24 más en la escala Gardner-Holt a 25°C. y con un índice de acidez de 149,5. Se prepara una mezcla de 60 partes del copolímero así preparado y 40 partes de cianurato de glicídilo y se extiende una película sobre una plancha de acero y se calienta durante 30 minutos a 150°C. La película así producida tiene buena resistencia al deterioro y buena resistencia a los álcalis.

Una película comparable se obtuvo a partir de una composición que comprendía 60 partes del copolímero preparado según se indicó anteriormente mezclados con 40 partes de ftalato de diglicídilo y calentados durante 30 minutos a 150°C. Esta película demostró no ser de ningún modo resistente al deterioro y presentaba muy escasa resistencia a los álcalis y era muy poco resistente al acetato de amilo.

Una película comparable se obtuvo a partir del copolímero sólo, tal como se preparó anteriormente y la película después de calefacción durante 30 minutos a 150°C. no era resistente al deterioro, era muy quebradiza y tenía escasa resistencia al acetato de amilo.

Una película comparable se obtuvo en las mismas condiciones del cianurato de glicídilo solo y la película era dura, pero quebradiza y presentaba escasa resistencia a los álcalis.

228558

EJEMPLO 2

48 partes de ácido acrílico, 423 partes de acrilato de butilo, 1029 partes de estireno y 1500 partes de acetato de amilo se introducen en una cámara de reacción apropiada y se refluyen durante unas 5 horas en presencia de 30 partes de hidroperóxido de cumeno. El índice de acidez del polímero resultante fué 25, la viscosidad S en la escala de Gardner-Holdt a 25°C., el color fué 1 (Gardner-Holdt) y el aspecto era transparente. 70 partes del copolímero (sólidos) así preparado se mezclaron con 30 partes de cianurato de triglicidilo y se obtuvo una película, que se calentó durante 30 minutos a 150°C. La película presentó una resistencia al deterioro mejorada y buena resistencia los alcalis.

EJEMPLO 3

96 partes de ácido acrílico, 408 partes de acrilato de butilo y 996 partes de estireno, 1500 partes de acetato de amilo y 30 partes de hidroperóxido de cumeno se introducen en una cámara de reacción adecuada equipada como en el Ejemplo 1 y se calienta a la temperatura de reflujo durante unas 5 horas. El índice de acidez del copolímero así producido fué de unos 50, la viscosidad U en la escala Gardner-Holt a 25°C. y el color 1 (Gardner-Holt). El aspecto de la solución era transparente. 70 partes del copolímero (sólidos) se mezclaron junto con 30 partes de cianurato de triglicidilo y se preparó una película que se calentó durante 30 minutos a 150°C. La película resultante era transparente, tenía una excelente resistencia al deterioro y muy buena resistencia a los disolventes, como los álcalis y el acetato de amilo.

17 MAY 1958
228558

EJEMPLO 4

192 partes de ácido acrílico, 381 partes de acrilato de butilo, 927 partes de estireno, 1500 partes de acetato de amilo y 30 partes de hidroperóxido de cumeno se introducen en un recipiente de reacción apropiado, comparable al empleado en el Ejemplo 1, y la mezcla se calienta aproximadamente a la temperatura de reflujo durante 5 horas. La solución de copolímero resultante tiene un índice de acidez de 100, una viscosidad de Y en la escala de Gardner-Holdt y un color de 1 (Gardner-Holt). El aspecto de la solución era claro.

Se prepara una mezcla 70:30 de este copolímero y cianurato de triglicidilo, se prepara una película de esta solución y se calienta durante 30 minutos a 150°C. La película resultante es transparente, tiene excelente resistencia al deterioro y excelente resistencia a los disolventes.

Se repitieron los Ejemplos 2, 3 y 4, excepto que en lugar de emplear acetato de amilo el disolvente empleado fue metilcellosolve. En cada caso el índice de acidez fue de nuevo respectivamente 25, 50 y 100, las viscosidades fueron Y-Z, Z + 1/3 burbuja, y Z1-1/4 burbuja, respectivamente. Todos estos copolímeros presentaban un débil enturbiamiento en la solución. Cuando se preparan películas a partir de una mezcla de los copolímeros en una relación de 70:30 con cianurato de triglicidilo y se calientan durante 30 minutos a 150°C se observó en todos los casos excelente resistencia al deterioro y resistencia a los disolventes de buena a excelente.

EJEMPLO 5

64 partes (1 mol) de ácido acrílico glacial, 309 par-

17 MAR 1954
228558

tes de estireno (14,8 moles) y 127 partes de acrilato de butilo (4,95 moles) junto con 10 partes de hidroperóxido de cumeno se añaden a 500 partes de metil cellosolve a reflujo, en proporciones comparativamente pequeñas durante un período de una hora. El reflujo se continúa durante otras 5 horas. El índice de acidez del copolímero final es 100,6; el contenido de sólidos es 48,6 y la conversión de monómero a polímero es 98,2%. El color (Gardner-Holdt) es < 1. Se prepara una mezcla 70:30 de este copolímero y cianurato de triglicidilo que se encontró ser un esmalte de cocción blanco que tenía mejor ciclo de curado, resistencia química y sobrecoacción que un esmalte disponible comercialmente.

EJEMPLO 6

500 partes de metil-cellosolve se introducen en una cámara de reacción adecuada, equipada como en el Ejemplo 1, y se calienta a la temperatura de reflujo. Mientras se mantiene a reflujo el metil-cellosolve, se añade a ella una mezcla de 32 partes de ácido acrílico glacial, 332 partes de estireno, 136 de acrilato de butilo y 10 partes de hidroperóxido de cumeno. La mezcla se añade en proporciones comparativamente pequeñas durante un período de una hora, mientras se mantiene a reflujo y una vez completa la adición, la mezcla de reacción se refluje durante otras 5 horas. La viscosidad de la solución copolímera fué Y-Z en la escala Gardner-Holdt a 25°C., el índice de acidez 54,4, los sólidos en la solución 47,5% y la conversión de monómero a polímero fué 96,0 por ciento. El color de la solución copolímera era < 1. Una mezcla de 70 partes de

228558

copolímero (sólidos) y 30 partes de cianurato de triglicídilo se prepararon como un esmalte blanco para cocción y se obtuvieron películas del mismo, que fueron calentadas a 150°C durante 30 minutos. Esta película así producida tenía mejor resistencia química, mejor resistencia al deterioro y mejor flexibilidad y tenacidad que un esmalte de cocción comercial ordinario. Además de esto, estaba mejorado en su ciclo de curado y sobrecocción.

EJEMPLO 7

10 1000 partes de una mezcla de xilol y butanol 50/50 se introducen en una cámara de reacción adecuada equipada como en el Ejemplo 1 y la mezcla se calienta a la temperatura de reflujo, introduciendo entonces en pequeñas porciones en el disolvente que refluye y durante el periodo de una hora una mezcla de 87 partes de anhídrido maleico, 780 partes de estireno y 133 partes de nitrilo acrílico que contengan 20 partes de hidroperóxido de cumeno. La polimerización se continúa entonces hasta que se alcanza un índice de acidez de unos 100. El aspecto de la solución es ligeramente opalescente y la viscosidad en la escala de Gardner-Holdt a 25°C es 25 - 26. Se prepara una mezcla que comprenda 70 partes (sólidos) del copolímero así preparado y 30 partes de cianurato de triglicídilo y se extiende una película sobre vidrio, utilizando una hoja de 0,1 mm, y la película se calienta durante 30 minutos a 150°C. La película así producida es resistente al deterioro, tiene una ligera turbidez pero tiene excelente adhesión y tenacidad.

228558

EJEMPLO 8

En un recipiente de reacción adecuado, equipado como en el ejemplo 1, se introducen 1000 partes de una mezcla de silol y butanol, 50/50. La mezcla se calienta a la temperatura de reflujo y entonces se añade en pequeñas porciones, durante un período de una hora, una mezcla de 128 partes de ácido acrílico glacial, 745 partes de estireno, 127 partes de nitrilo acrílico y 20 partes de hidroperóxido de cumeno. Cuando la adición es completa, el reflujo se continúa hasta que se produce un polímero que tenga un índice de acidez de unos 100. La solución polímera resultante es transparente y tiene una viscosidad $\frac{2}{6}$ en la escala de Gardner-Holdt a 25°C. Se prepara una mezcla de 70 partes (sólidos) del polímero así preparado y 30 partes de cianurato de triglicidilo y se extienden películas sobre vidrio, utilizando una hoja de 0,1 mm, que se calientan entonces a 150°C durante 30 minutos. Las películas resultantes son transparentes, tienen excelente resistencia al deterioro, adherencia y tenacidad.

Entre los compuestos oxirano-triazínicos que pueden utilizarse como uno de los productos reaccionantes en la práctica del procedimiento del presente invento se hallan compuestos como:

cianurato de triglicidilo, 2,4-diglicidil-6-cloro, 1,3,5-triazina.

2-glicidil-4,6-dicloro-1,3,5-triazina

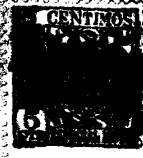
2,4-diglicidil-1,3,5-triazina,

2,4-diglicidil-6-fenil-1,3,5-triazina,

2,4-diglicidil-6-metil-1,3,5-triazina,

17
228558

- 4,6-diglicidil-2-aloxi-1,3,5-triazina,
2,4-dialoxi-6-glicidil-1,3,5-triazina
2,4-diglicidil-6-metoxi-1,3,5-triazina,
2-amino-4,6-diglicidil-1,3,5-triazina,
5 2-butilamino-4,6-diglicidil-1,3,5-triazina,
2-dialilamino-4,6-diglicidil-1,3,5-triazina,
2,4-diamino-6-glicidil-1,3,5-triazina,
2-amino-4-glicidil-6-metilamino-1,3,5-triazina,
2-glicidil-4-di(n-butil)amino-6-etilamino-1,3,5-triazina,
10 2,4-bis(dialilamino)-6-glicidil-1,3,5-triazina,
2-glicidil-4-hexilamino-6-feniletilamino-1,3,5-triazina,
2-amino-4-glicidil-6-propil-1,3,5-triazina,
2-glicidil-4-etilamino-6-fenil-1,3,5-triazina,
2-butil-4-glicidil-6-propilamino-1,3,5-triazina,
15 2-glicidil-4,6-bis(dialilamino)-1,3,5-triazina,
2-glicidil-4-metilamino-1,3,5-triazina,
2-amino-4-glicidil-1,3,5-triazina,
2-amino-4-glicidil-6-fenoxi-1,3,5-triazina,
2-glicidil-4-metilamino-6-metoxi-1,3,5-triazina,
20 2-di(n-butil)amino-4-glicidil-6-metoxi-1,3,5-triazina,
2-glicidil-4-dietilamino-6-fenoxi-1,3,5-triazina,
2-glicidil-4-etoxi-6-oktilamino-1,3,5-triazina,
2-cicloexilamino-4-etoxi-6-glicidil-1,3,5-triazina,
2,4-dietoxi-6-glicidil-1,3,5-triazina,
25 2-glicidil-4,6-difenoxi-1,3,5-triazina,
2-glicidil-4-fenoxi-1,3,5-triazina,
2,4-diglicidil-6-fenoxi-1,3,5-triazina,
2-glicidil-1,3,5-triazina,
2-glicidil-4-decil-6-ter-butilfenoxi-1,3,5-triazina,



228558

- 2-glicidil-4-fenil-6-p-ter-butilfenoxi-1,3,5-triazina,
- 2-glicidil-4,6-dipropil-1,3,5-triazina,
- 2-glicidil-4-metil-1,3,5-triazina,
- 2-glicidil-4-cloro-1,3,5-triazina,
- 5 2-glicidil-4-bromo-6-fenil-1,3,5-triazina,
- 2-glicidil-4-cloro-6-metil-1,3,5-triazina,
- 4-glicidil-6-yodo-2-aloxi-1,3,5-triazina,
- 2-glicidil-4-cloro-6-metoxi-1,3,5-triazina,
- 2-amino-4-cloro-6-glicidil-1,3,5-triazina,
- 10 2-butilamino-4-bromo-6-glicidil-1,3,5-triazina,
- 2-dialilamino-4-cloro-6-glicidil-1,3,5-triazina, y similares.

En la preparación de los copolímeros del presente invento, puede operarse sin el empleo de un medio disolvente, aunque se prefiere, utilizar un disolvente orgánico inerte como cualquiera de los disolventes alifáticos o aromáticos. Los disolventes aromáticos que pueden utilizarse son benceno, tolueno, xileno y similares. Se pueden usar además fracciones del petróleo ("mineral spirits") como Varsol 1, Varsol 2, keroseno y similares. Además, puede hacerse uso de disolventes como el acetato de butilo, acetato de amilo, eter bencilico, eter monobencilico del etilenglicol, eter monobutilico del etilenglicol, carbitol (eter monoetilico del dietilenglicol), metil cellosolve (eter monometilico del etilenglicol), etil cellosolve (eter monoetilico del etilenglicol), acetato del etil cellosolve y similares. Siempre que se desee pueden utilizarse mezclas de estos disolventes. La cantidad de disolvente que se utiliza de-



228558

pendará de la viscosidad de la solución polimera geseada finalmente y puede variarse en un intervalo muy amplio.

En la preparación de los copolímeros utilizados en el presente invento se desea en general emplear un catalizador para la reacción de polimerización. En relación con esto, puede utilizarse cualquiera de los catalizadores de polimerización ordinarios. Términos representativos del grupo de catalizadores son el peroxido de benzoilo, hidro-peroxido de butilo terciario, peroxido de di- t en-butilo, 2,2-bis(terc-butyl-peroxi)butano, hidroperoxido de cumeno, peroxido de metil-etilcetona, peroxido de dietil-cetona y similares. Las cantidades de catalizador empleadas estarán dentro de las cantidades ordinariamente empleadas, como por ejemplo entre un 0,01 % y 10 % en peso basado sobre el peso total de materiales polimerizables presentes. De preferencia debe usarse entre un 0,1 % y 3 % en peso, sobre la misma base.



17

228558

.....
..... NOTA
.....

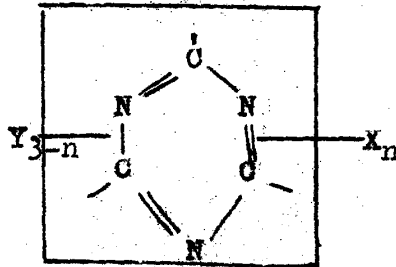
Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

5

1º.- Un método de preparar una composición copolimera formadora de películas, caracterizado primeramente por reaccionar, de preferencia en un disolvente inerte, (1) un ácido carboxílico alfa, beta no saturado y si se desea un ester alquilo de un ácido carboxílico alfa-beta no saturado, y (2) un compuesto polimerizable diferente que contenga un grupo $\text{CH}_2 = \text{C} <$, y reaccionando después, de preferencia en un disolvente inerte, el material polimero así formado con el producto de reacción de hidrohalegenado de una monohalohidrina de un alcohol saturado trivalente y un compuesto que tenga la fórmula general:

10

15



20

en donde X es un halógeno, Y es un miembro elegido del grupo que consta de (a) hidrógeno o un radical alkilo, alkenilo, arilo, alkarilo o aralkilo, (b) un radical amínico representado por la fórmula $-\text{NRR}'$, teniendo R y R' la misma significación que en

25

228558

(a), y (c) un radical representado por la fórmula $-OR^n$, siendo R^n un radical alquilo, alkenilo, arilo, alquarilo o aralquilo y n es un número entero no mayor de 3.

5 2a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la cantidad de (1) utilizada es suficiente para dar al material polímero un índice de acidez de por lo menos 15 y de preferencia entre 25 y 100.

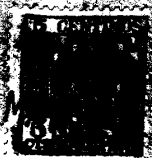
10 3a.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el material polímero y el producto de reacción dehidrohalogenado se utilizan en una relación en peso entre 95:5 y 60:40, aproximadamente y de preferencia entre 80:20 y 70:30, aproximadamente.

15 4a.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la relación molar de ester alquílico al material polimerizable que contiene un grupo $CH_2 = C <$ está entre 1:1 y 1:6 aproximadamente.

20 5a.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el material polímero es un copolímero de ácido metacrílico o ácido acrílico, si se desea metacrilato de butilo o acrilato de butilo, y estireno ó 2,4-dimetil estireno, y el producto de reacción dehidrohalogenado es cianurato de triglicidilo.

25 6a.- Un método de preparar una composición copolímera formadora de películas.

17



228558

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

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

Madrid,

17 MAY. 1956
P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder.

A handwritten signature in dark ink is written over the typed name 'Alberto de Eizaburu'. The signature is cursive and appears to be 'A. de Eizaburu'.