

AÑO

1959

Expediente núm.



246342

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

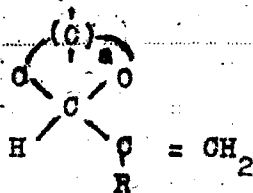
una PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

E.I. du Pont de Nemours and Company, de nacionalidad norteamericana domiciliado en Wilmington 98, Delaware calle de Market Street núm. 1007

por:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UN COMPUESTO QUE CONTIENE UNA PLURALIDAD DE RADICALES SEGUN LA SIGUIENTE FORMULA ESTRUCTURAL:



Nº 11975

Agente Sr. UNGRIA



246342

246342

MEMORIA DESCRIPTIVA

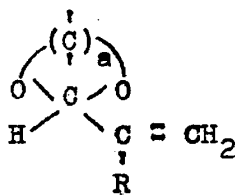
que se acompaña a

la solicitud de

una PATENTE DE INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA, a favor de E.I. du Pont de Nemours and Company, residente en Estados Unidos, Wilmington 98, Delaware,

por

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COMPUESTO QUE CONTIENE UNA PLURALIDAD DE RADICALES SEGUN LA SIGUIENTE FORMULA ESTRUCTURAL:



Inventor: Carol K. Ikeda, de nacionalidad norteamericana.

Prioridad de la solicitud norteamericana Ser. 737.507, del 26 de mayo de 1958.

\*\*\*\*\*





40.- de éster acrílico e hidróxilo, al tiempo que desaparecen progresivamente la estructura de acetal cíclico y la no saturación vinílica a medida que se produce la insolubilidad.

45.- La característica común para todos estos nuevos compuestos reside en la presencia de una pluralidad de los radicales indicados en la fórmula estructural dada. A este radical se refiere en lo sucesivo, por motivo de brevedad, como el 2-vinilo-1,3-radical cicloacetal, o sencillamente, el radical cicloacetal vinílico, comprendiéndose que un substituyente además del hidrógeno, puede ser unido al átomo de carbono alfa del radical vinílico, que los átomos de carbono en el anillo pueden variar en número, y que pueden tener substituyentes, según queda indicado anteriormente.

55.- Para fines de economía, facilidad de operación y disponibilidad de materias primas convenientes, el número preferido de 2-vinilo-1,3-radicales cicloacetales en un compuesto dado, es de 2 a 4, aún cuando se pueden emplear números más elevados. Por ejemplo, se pueden unir seis de estos radicales a un radical hexavalente derivado del ácido melítico. Resulta evidente que mezclas de compuestos pueden dar composiciones en las cuales el promedio total del número de radicales cicloacetales vinílicos por molécula no represente un entero.

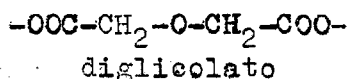
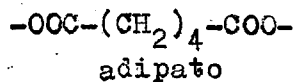
65.- Desde el punto de vista del secado al aire rápido o insolubilidad en presencia de oxígeno, los nuevos compuestos preferidos son aquellos en los que el equivalente cicloacetal vinílico no rebasa los 500; en otros términos, el peso del compuesto que se requiere para producir una molécula gramo de radical cicloacetal no rebasa los 500 gramos.

70.- El radical de enlace polivalente que une a una pluralidad de los radicales cicloacetales vinílicos no es crítico. Sin embargo, los expertos en la técnica de la polimerización, comprenderán que los substituyentes conocidos, que poseen un efecto de inhibición sobre la polimerización vinílica, deberían excluirse o colocarse en una posición blindada o estéricamente guardados, con el fin de reducir el efecto inhibitor. De igual modo, pre-

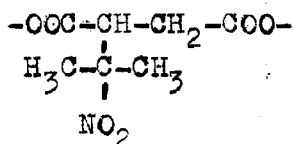
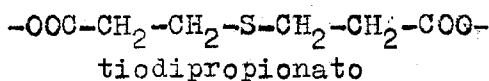


80.- feriblemente se excluirán los radicales fuertemente ácidos que tienden a abrir el anillo cicloacetal, y los que forman complejos insolubles con secantes metálicos. Tales precauciones producirán compuestos que ofrecen las máximas ventajas de la presente invención.

85.- Ejemplos de radicales de enlace polivalentes convenientes son:

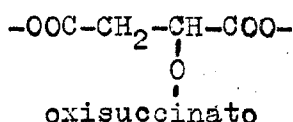


90.-

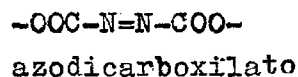
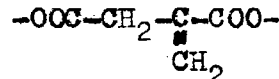
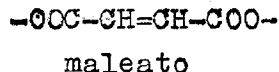


95.-

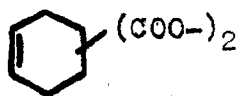
3-metil-3-nitro-butano-1,2-dicarboxilato



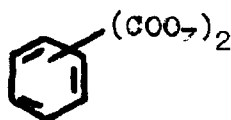
100.-



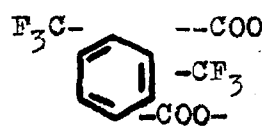
105.-



ciclohexano dicarboxilato

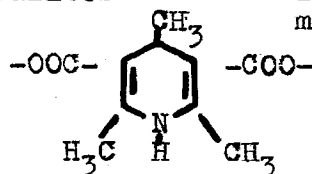
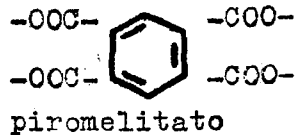


ftalatos

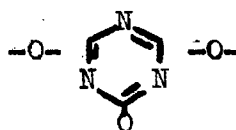
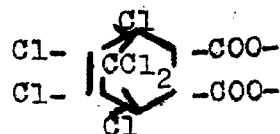


2,5-di(trifluorometil) tereftalatos

110.-



115.-

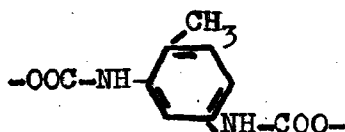


2 46342

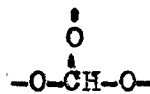
- 5 -



120.-

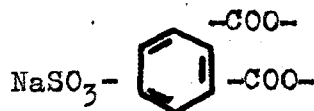


2,4-tolilenedicarbamato



ortoformato

125.-



5-(sulfosódico)isofталato



130.-

diglicidilo piromelitato



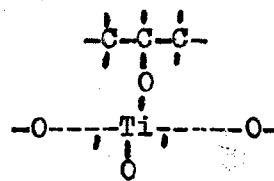
fenileno

135.-

-O-  
oxígeno de éster

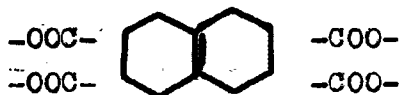


aluminato

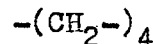


diisopropoxititanato

140.-



octahidronaftalina  
tetracarboxilato

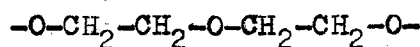


butileno

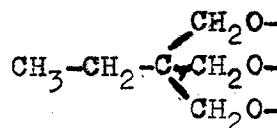
145.-

-O-CH<sub>2</sub>-O-  
metilendioxi

-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-  
1,2-etilendioxi

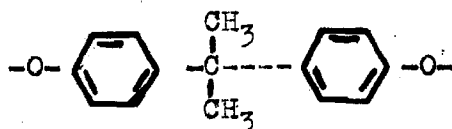


dietilenotrioxi



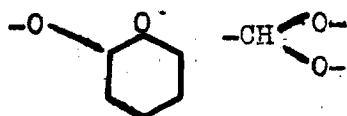
radical de propano trimetilol

150.-

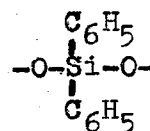


radical de propano difenilol

155.-



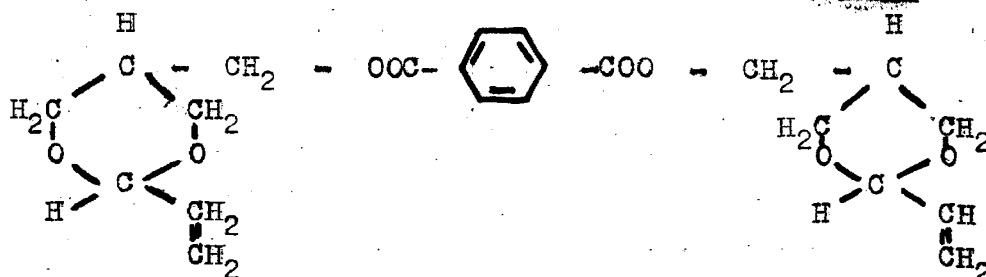
(6-oxipirano-2-yl)  
metilendioxi



difenilsilanedioxi



200.-

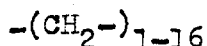


205.-

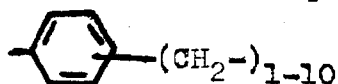
En las ilustraciones precedentes, se utilizan, por simplificación, radicales de enlace divalentes, no obstante, debe entenderse que el principio ilustrado también pertenece a los radicales de enlace trivalentes y polivalentes superiores. Además, por razones de simplificación, en estas ilustraciones, todos los anillos cicloacetales contienen seis átomos, es decir, el valor de "a" en  $(\text{C})_a$  es tres, compensando átomos de hidrógeno todas las valencias de los átomos de carbono  $(\text{C})_a$ , excepto aquél uno que se requiere para unir el anillo con el resto del compuesto. Se comprenderá que el número de átomos de carbono de anillo y los sustituyentes sobre éstos, pueden variar según se describió anteriormente.

220.-

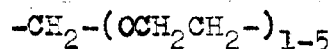
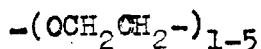
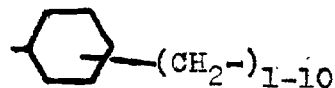
Ejemplos de radicales de ligadura bivalentes apropiados son:



$-\text{CHR}-$  donde R es alquilo, arilo, alquenilo

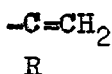


225.-



230.-

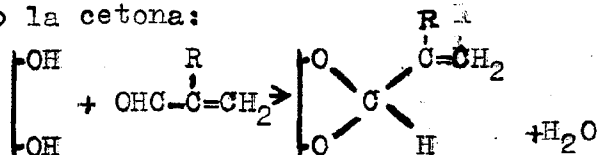
En el radical cicloacetal vinílico común para todos los compuestos de esta invención, aparece como sustituyente sobre el átomo de carbono número 2, el grupo



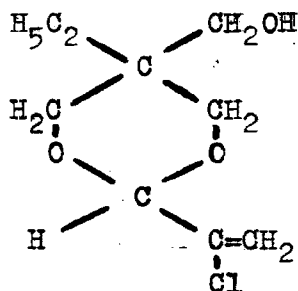
235.-

donde R es H, alquilo, alquenilo, arilo, cloro, fluoro, bromo, ciano, aciloxi, cloroalquilo, fluoroalquilo, cianoalquilo, alcoxi, ariloxi, o carbaloxi. Ejemplos de convenientes grupos R además de hidrógeno son metilo, etilo, propilo, butilo, vinilo, fenilo, cloro, fluoro, bromo, ci-

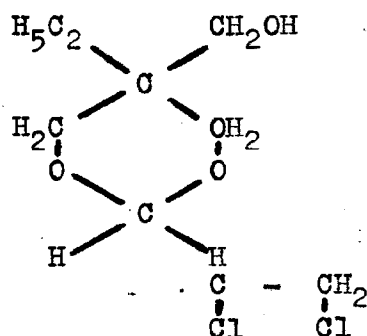
- 240.- ano, acetóxi, butiróxi, benzoilo, clorometilo, fluoroetilo, cianoetilo, metóxi, -butóxi, fenóxi, carbometóxi y carbetóxi. Un origen conveniente de tal radical para esta posición, es acroleína o una acroleína alfa<sup>2</sup>-sustituida apropiada, la cual, bajo las condiciones aquí utilizadas, se condensa con un compuesto polihidróxi del modo típico en el
- 245.- aldehído o la cetona:



- 250.- En algunos casos resulta más fácil generar el sustituyente  $-\overset{\text{R}}{\text{C}}\text{HCH}_2$  en la posición número 2 de un anillo cicloacetal preformado, que tratar de obtener la correspondiente acroleína alfa-sustituida para su condensación con un compuesto polihidróxi de la manera que se acaba de describir. Por ejemplo, se prepara un intermedio con la fórmula estructural:
- 255.-



- 260.- por dehidrocloración de un cicloacetal, con la siguiente fórmula estructural, preparado por condensación de 2,3-dicloropropionaldehído y trimetilolpropano:
- 265.-



- 270.- Siendo los ésters una forma preferida de los nuevos compuestos de esta invención, el método para la preparación de los mismos servirá de guía para la preparación de otras formas por reacciones análogas.
- 275.-

Se supone que el método más conveniente es el de pre-

- 280.- parar, en primer lugar, un hidroxialquilo-2-vinilo-1,3-cicloacetal por condensación de acroleína, o una acroleína alfa-sustituida en la cual el sustituyente es la R citada en la fórmula estructural precedente, con un triol tal como 1,1,1-trimetilol propano bajo condiciones ácidas cuidadosamente controladas.
- 285.- (El trimetilol propano simboliza compuestos de polihidróxi en los cuales los sustituyentes de hidróxilo se hallan separados entre sí por al menos 3 átomos de carbono, característica que se requiere de compuestos de polihidróxi utilizados en la preparación de los nuevos compuestos de esta invención). Un procedimiento preferido para conseguir esto se describe y reivindica en la solicitud copendiente en EE.UU. de Armand Edward Brachman, Serial Nº 728.546, presentada en 15 de Abril de 1958.
- 290.- A continuación se prepara el éster deseado, reaccionando el producto de la primera fase con un éster de alquilo inferior del ácido policarboxílico deseado bajo condiciones intercambiadoras de ésteres, al tiempo que se prepara el sub-producto de alcohol inferior, por separación.
- 295.- Otros métodos para la preparación de ésteres, incluyen 1) reaccionar el hidroxialquilo-2-vinilo-1,3-cicloacetal con cloruro ácido del ácido policarboxílico deseado bajo condiciones básicas, y 2) reaccionar un acetoxialquilo-2-vinilo-1,3-cicloacetal con el ácido policarboxílico deseado o un éster de alquilo inferior del mismo, bajo esterificación o condiciones intercambiadoras de ésteres, al tiempo que se separa el ácido acético o acetato de alquilo.
- 300.- Otro método consiste en preparar, en primer lugar, un haloalquilo-2-vinilo-1,3-cicloacetal por condensación de acroleína o una acroleína sustituida según se describió anteriormente con una halohidrina y, luego, preparar el éster deseado por reacción del producto de la primera fase con una sal del ácido polibásico deseado.
- 305.- Resumiendo, en un método conveniente y preferido, se prepara un hidroalquilo-2-vinilo-1,3-cicloacetal por condensación de proporciones substancialmente equimolares de acroleína y un triol, tal como, trimetilolpropano en condiciones débilmente ácidas, por ejemplo, en presencia de una cantidad catalítica de un compuesto ligeramente ácido,
- 310.-
- 315.-

- 320.- tal como, cloruro amónico o un ácido con baja constante de disociación, tal como, ácido oxálico o ácido fosfórico. Los ácidos fuertes por si solos, tienden a provocar reacciones secundarias, reducir el rendimiento y producir gelación. Preferiblemente se efectúa la reacción en un disolvente que tenga la propiedad de formar un binario con el agua, tal como, hexano, tolueno, benceno, éter, cloruro de metileno, hallándose el disolvente presente en una cantidad que permite la destilación y separación del agua de reacción de la carga a una temperatura moderada, por ejemplo, inferior a los 130°C., y preferiblemente de 50-110°C. Temperaturas más elevadas tienden a reducir el tiempo de reacción, pero provocar una reacción secundaria indeseable, probablemente implicando la adición de un un grupo de hidróxilo del triol a través del enlace doble de la acroleína.
- 325.-
- 330.- Temperaturas más bajas tienden a reducir al mínimo esta reacción secundaria, pero también retardan la reacción deseada. La escala preferida de 50-110°C., en general, provee el rendimiento máximo para un periodo de reacción conveniente que no rebase las 24 horas, durante las cuales se separa substancialmente todo el agua de reacción. Preferiblemente se halla presente un inhibidor de polimerización vinílica, tal como, hidroquinona o t-butil catequina. El producto crudo resultante puede ser utilizado directamente en la subsiguiente esterificación, sin embargo, por lo general, es deseable una purificación convencional, tal como, un lavado o fraccionamiento, o ambos.
- 335.-
- 340.-
- 345.-
- 350.- Al convertir el resultante hidroxialquilo-2-vinilo-1,3-cicloacetal en un éster de ácido policarboxílico, se recomienda que se evite la esterificación directa con el ácido o un anhídrido del mismo, debido a una tendencia hacia la abertura del anillo cicloacetal. También se recomienda introducir la porción ácida en una cantidad substancialmente y químicamente equivalente, como por ejemplo, un éster de alquilo (es decir, metilo, butilo, laurilo) y forzar la reacción hasta su terminación, para luego sacar, por destilación el alcohol correspondiente. Esto se realiza mejor bajo condiciones intercambiadoras de ésteres básicas, es decir, en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador básico, tal como un óxido, hidróxido,
- 355.-

- 360.- carbonato o alcoholato de un alcalí o metal alcalinotérreo. Productos útiles pueden hacerse utilizando substancialmente más de una proporción químicamente equivalente de ambos reactivos, o al utilizar una mezcla de porciones de ácido mono- y poli-carboxílico, obteniéndose así una mezcla de ésteres, con tal de que una proporción substancial de la misma sea un éster que contenga una pluralidad de grupos de cicloacetal vinílico en correspondencia con la fórmula general anteriormente descrita. Para mayor conveniencia se efectúa la reacción en presencia de un disolvente que forma un binario con el sub-producto de alcohol, tal como, tolueno o benceno, y en cuyo caso el alcohol se puede separar por destilación. Se puede utilizar cualquier temperatura entre el punto de ebullición del binario y la temperatura de descomposición de los componentes de la carga, pero la escala preferida es de 50-225°C. La reacción se considera completa cuando la temperatura de vapor se encuentra substancialmente por encima del punto de ebullición del binario, lo que por lo general, no requiere más de 6 horas. Si se desea obtener un producto libre de disolvente, se puede sacar éste por destilación y preferiblemente bajo vacío. En el caso de hallarse presente un inhibidor de polimerización de vinilo, conviene separar éste para conseguir mejores resultados en los empleos finales, lo que implica la insolubilización por polimerización y a la que se refirió anteriormente. Por ejemplo, la hidroquinona puede ser separada con un lavado de hidróxido sódico. El producto puede ser utilizado sin ulterior purificación como material de revestimiento, por ejemplo, o en calidad de componente peliculante de composiciones de revestimiento mixto, sin embargo, si se desea mayor pureza, se puede fraccionar o purificar el producto por técnicas ya bien conocidas.
- 365.-
- 370.-
- 375.-
- 380.-
- 385.-
- 390.-

- 395.- Cuando se prepara los ésteres de cicloacetal vinílico según la presente invención, en particular se prefiere efectuar la reacción de esterificación en presencia de un ortotitanato de alquilo. Estos ortotitanatos favorecen la reacción deseada. Por ejemplo, durante el intercambio de ésteres de hidroxialquilo-2-vinilo-1,3-cicloacetales con compuestos, tales como, dietil acetona dicarboxilato, di-

- 400.- etil dicianomalonato, y ésteres ácidos no saturados, tales como, dietil maleato y dietil itaconato, efectuando la reacción en presencia de un ortotitanato de alquilo, se reducen notablemente las impurezas del sub-producto y se aumentan los rendimientos. Se prefieren ortotitanatos de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, es decir, titanatos según la fórmula  $Ti(OR)_4$ , donde R representa un radical de alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, y en particular, titanato tetra-isopropílico, ya que éstos no tienen presión de vapor apreciable, en tanto que se destilan fácilmente en condiciones de reacción. Aún cuando la cantidad de ortotitanato no es crítica, se prefieren de 5 a 20 partes de peso por molécula del cicloacetal.
- 405.-
- 410.-

Ejemplos de compuestos de polihidroxi apropiados como materias primas para la preparación de 2-vinilo-1,3-cicloacetales, y en particular para la preparación de hidroxialquilo-, carboxilo-, y carboxilato-substituido-2-vinilo-1,3-cicloacetales muy convenientes son:

- 415.- Para cicloacetales que contengan 6 átomos en el anillo cicloacetal ( $a=3$ ); trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, metil 3,5-dihidróxi hexanoato, 1-fenil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol, etil 4-(1', 3'- dihidroxipropilo)ciclohexano carboxilato.
- 420.-

- 425.- Para cicloacetales que contengan 7 átomos en el anillo cicloacetal ( $a=4$ ); 1,4,7-heptanotriol, etil 8,11-dihidroxiestearato, 3-carbetoxi-2,5-hexanodiol.

- 430.- Para cicloacetales que contengan 8 átomos en el anillo cicloacetal ( $a=5$ ); 4-hidroximetil-1,7-heptanodiol, 2-carbetoximetil-1,5-pentanodiol, etil 3,7-dihidroxioctanoato.

- 435.- Para cicloacetales que contengan 9 átomos en el anillo cicloacetal ( $a=6$ ); 3-carbetoxi-1,6-hexanodiol.

Estos caracterizan compuestos de polihidroxi en los que los substituyentes de hidróxilo se separan entre sí por al menos 3 átomos de carbono. A partir de estos compuestos de polihidróxi se pueden preparar 2-vinilo cicloacetales que contengan 6,7,8,9 o más átomos en el anillo cicloacetal, por condensación con acroleína o una acroleína alfa-substituida, de referencia-anterior.

Ejemplos de ácidos policarboxílicos apropiados para

- 440.- la preparación de los ésteres de esta invención son:
- Acidos dicarboxílicos: ácido malónico, succínico, glutárico; 1,1-propanodicarboxílico, adípico, pimélico, subérico, azeláico, sebácico y ácidos de aceites vegetales dimerizados (en especial dímeros de ácidos grasos  $C_{18}$  no saturados), ácido maléico, fumárico, acetileno dicarboxílico, itacónico; ácidos orto-, iso, y tere-ftálicos y sus hexahidro derivados; ácidos ciclopentano dicarboxílico, ciclopropano dicarboxílico, canfórico, de naftalina dicarboxílico, ácidos dicarboxílicos de naftalina hidrogenado, ácido dicitlopentadieno dicarboxílico, 3,6-endometilenotetrahidroftálico, diglicólico, tiodipropiónico, ciclohexano dicarboxílico, dihidrotrimetilpiridina dicarboxílico, cloréndico(hexacloroendometilenotetrahidroftálico), acetona dicarboxílico, acetamidomalónico, bis(cianoetil)malónico,
- 445.- azodicarboxílico, 3-metil-3-nitrobutano-1,2-dicarboxílico, y citracónico.
- Acidos tricarboxílicos: ácido tricarbánflico, aconítico; ácido 1,2,3-ciclopropano tricarboxílico- hemimelítico, y ácidos de aceites vegetales dimerizados (en especial trímeros de ácidos grasos  $C_{18}$  no saturados).
- 450.- Acidos tetracarboxílicos: ácido piromelítico, naftalina tetracarboxílico, tetracarboxílico de naftalina hidrogenada.
- Acidos pentacarboxílicos: ácido pentacarboxílico de benceno.
- 455.- Acidos hexacarboxílicos: ácido melítico.
- Ciertos otros ácidos policarboxílicos convenientes incluyen ácido resínico de maléico-moderado, y ácidos tall-oel de maléico-modificado.
- 460.- Cuando el éster es derivado de un ácido alifático no saturado con un enlace doble activado, tal como el maléico, se puede unir un grupo cicloacetal de hidroxí-substituido adicional en el enlace doble por adición de hidróxilo a través del enlace doble. Así pues, el ácido maléico puede producir el diéster del correspondiente oxisuccinato. La adición a través del enlace doble puede ser evitado y reducido al mínimo, si se utiliza un ortotitanato de alquilo como catalizador de esterificación.
- 465.- Durante la preparación de ésteres, no es preciso que
- 470.-
- 475.-

480.- la porción ácida sea carboxílica. Compuestos anfóteros y radicales, así como otros compuestos y radicales que pueden actuar como ácidos, son útiles en la preparación de los ésteres de la presente invención; por ejemplo, ácido cianúrico y orto ésteres de ácidos de silicio, titanio, aluminio, boro, fósforo y similares.

485.- Ligaduras de uretano, por ejemplo, como derivados de poli-isocianatos, de igual modo son útiles como radicales de unión. Ligaduras apropiadas asimismo incluyen un solo átomo de oxígeno de éter y una pluralidad de átomos de oxígeno de éter asociados, por ejemplo, con radicales de hidrocarburo según se da a conocer en algunos de los radicales arriba indicados. Los ejemplos de trabajo ilustrados, que se citan a continuación, describirán procedimientos típicos para la preparación de compuestos que dependen de ligaduras además de las de ésteres para unir directa o indirectamente una pluralidad de grupos cicloacetales vinílicos.

495.- Se comprenderá que mezclas de reactivos de la misma clase general, pueden ser utilizadas en lugar de un solo reactivo de aquella clase para la preparación de los productos de esta invención. Por ejemplo, se pueden utilizar mezclas de alcoholes polifuncionales apropiados y/o mezclas de homólogos apropiados de acroleína, en la preparación de la porción cicloacetal vinílico. Asimismo, en las preparaciones de ésteres, se pueden utilizar mezclas de porciones ácidas y/o porciones apropiadas de cicloacetal vinílico.

500.- Además, cuando los productos se hacen de una o más especies de las distintas clases de reactivos, se pueden mezclar entre sí los resultantes productos de reacción única o mixta para producir composiciones mixtas dotadas de las características deseables de los diversos componentes.

505.- Los nuevos compuestos preferidos de esta invención, son los líquidos, puesto que éstos ofrecen la fácil preparación de productos finales líquidos, libres de disolvente, y un tipo muy deseable en virtud del coste y la eliminación del peligro de inflamación de los disolventes. Sin embargo los nuevos compuestos de alta viscosidad o sólidos, son fácilmente solubles en disolventes ordinarios y pueden ser utilizados en forma de solución.

515.- Disolventes apropiados incluyen alcoholes, cetonas,

520.- ésteres, hidrocarburos líquidos, alifáticos y aromáticos, y mezclas de éstos.

Los nuevos compuestos pueden ser utilizados en calidad de composiciones de revestimiento no pigmentado y limpio, y si se requiere por conveniencia de su aplicación, con

525.- un disolvente, o pueden ser pigmentados, utilizando proporciones ya bien conocidas en el arte, con pigmentos comunmente empleados en la técnica de revestimiento, tales como

óxidos metálicos, sulfuros, sulfatos, silicatos, cromatos, azul de Prusia, colores orgánicos y pigmentos de escamas

530.- metálicas. Como en el caso de otras materias de secado al aire, ciertos pigmentos tienden a inhibir el secado. Estos deben excluirse en composiciones de revestimiento formuladas para su secado a temperaturas ordinarias, sin embargo, estos pueden ser utilizados, si los revestimientos permiten un secado forzado o cocido al horno.

535.-

Los nuevos compuestos, por si solos o mezclados, pueden ser el componente peliculante orgánico único de composiciones de revestimiento, o pueden ser mezclados con otros peliculantes convencionales, tales como aceites de glicérido, resinas de alquilo modificadas al aceite, barnices oleoresinosos, resinas de urea aldehído alquiladas, resinas de melamina aldehído alquiladas, resinas de poliepoxipolihióxi, resinas de fenol aldehído, acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, polímeros y copolímeros de compuestos de vinilo y vinilideno, tales como,

540.-

cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, ácido acrílico y metacrílico, y los ésteres del mismo, estireno, butadieno, y similares; elastómeros, tales como, neopreno, cauchos de estireno-butadieno, cauchos de acrilonitrilobutadieno y cauchos de isobutileno-isopreno; poliuretanos, y silicones.

545.-

Otros ingredientes comunes de composiciones peliculantes orgánicas pueden ser utilizados de la manera y en las proporciones conocidas en la técnica. Estos incluyen plastificantes, catalizadores, endurecedores, agentes antidesconchantes y agentes tensio-activos. En particular, se incluyen en esta clase de aditivos, los secantes de metal, es decir, los comunmente utilizados, tales como, nafenato, linoleato, resinato, talato, octoato(2-etil hexa-

550.-

555.-

560.- ato) u otras sales o jabones secantes de metales, tales como, cobalto, plomo, hierro, manganeso, cinc, calcio, níquel y cobre. Dichos secantes suelen emplearse en la técnica para acelerar el secado y favorecer la insolubilidad de composiciones de secado al aire, y ejercen un efecto similar sobre los nuevos compuestos y composiciones de esta invención. Así pues, composiciones derivadas de los nuevos compuestos, concienen preferiblemente uno o varios de dichos secantes. Un metal secante de especial preferencia es el cobalto. La proporción de secante generalmente se halla dentro de los límites de 0,0005 a 3% de metal (dentro del secante) basada sobre el peso del material peliculante orgánico.

575.- Ya se sabe que la velocidad del secado de las composiciones de secado al aire puede ser aumentada, no solamente por la adición de secante, sino también por calentamiento, o una combinación de ambos. El secado, la polimerización o insolubilización de las composiciones que contienen los nuevos compuestos de esta invención, de igual modo pueden ser apresurados. Temperaturas moderadamente por encima de la temperatura ambiente, es decir, de 100-150°F, por lo general aceleran el secado satisfactoriamente, sin embargo, cuando se desea, dichas composiciones pueden ser cocidas al horno a temperaturas más elevadas, es decir, a 200-400°F durante breves periodos.

585.- Las composiciones polimerizadas son homopolímeros o copolímeros de los compuestos individuales o las mezclas de éstos que se utilizan. Se consideran, debido a su insolubilidad, de elevado enlace transversal. Mientras que los nuevos compuestos son muy útiles en forma substancialmente monomérica, éstos pueden ser homopolimerizados, o copolimerizados con otros monómeros vinílicos. Se suele preferir un bajo grado de polimerización, dado que en esta condición se pueden aplicar las composiciones como revestimientos que se secan al aire hasta un estado insoluble por polimerización.

595.- La utilidad de los nuevos compuestos y las nuevas composiciones de esta invención, no queda limitada a revestimientos, aún cuando esta representa su empleo preferido. Usos de revestimientos específicos incluyen la pintura de

- 600.- acero estructural (en particular, de acero oxidado o acero con costras de laminado en su superficie), de automóviles, refrigeradores, máquinas lavadoras, muebles, equipos de oficina, tabiques y otros productos industriales. Algunos de los nuevos compuestos y nuevas composiciones son de particular utilidad donde del artículo revestido se forma
- 605.- posteriormente un producto final, como en el caso de latas, persianas de tiro, laderos para edificios y tapas roscadas para recipientes. Otros empleos de revestimiento incluyen pinturas arquitectónicas y esmaltes, revestimientos de papeles y tejidos, y aislamiento eléctrico. Otros usos incluyen calafateos y masillas, resinas para molduras y coladas, modificadores y matrices para polímeros, ingredientes para copolímeros, intermediarios químicos, tratamientos y modificadores de fibras, materiales de impregnación para tejidos y papeles, adhesivos y agentes de ligadura, encofrados no apygados, y tintas para el estarcido y la impresión de papeles, textiles, linoleo, recipientes y similares.
- 610.-
- 615.-

- 620.- Se proveen los siguientes ejemplos para ilustrar los principios así como la práctica de la presente invención, la cual, sin embargo, no queda limitada a las realizaciones especificadas. Las porciones y porcentajes se dan por peso, a menos que se especifique de otra manera.

EJEMPLO 1.

- 625.- Preparación de 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano.

- 630.- En un matraz de dos litros con tres tubuladuras provisto de termómetro, agitador y separador continuo de agua, se cargan 600 gr. (5 moles) de 1,1,1-trimetilolefano, 280 gr. (5 moles) de acroleína con una traza de inhibidor de hidroquinona, 375 gr. de hexano, y 7,5 de ácido oxálico. La mezcla se hace refluir (50-69°C) con separación continua del agua durante 0,5 horas (separando 99 ml. de destilado). Se libre la mezcla de hexano y acroleína por calentamiento a 60°C, reduciendo gradualmente la presión a menos de 1 mm Hg. La destilación en vacío (81-92°C, 0.5-1 mm Hg) del residuo da 168 gr. de aceite blanco de agua. Este aceite se disuelve en una mezcla de 350 ml de hexano y 350 ml de benceno, se lava una vez con 150 ml de hidróxido sódico al 20% y tres veces con porciones de
- 635.-

640.- 150 ml de cloruro sódico al 15%. La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidrido, se filtra y se libre substancialmente del disolvente por calentamiento a 60°C. y reducción gradual de la presión a menos de 1 mm Hg. Se obtiene 623 gr. de 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano.

645.-

Preparación de diéster ácido sebácico de 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano.

650.-

En un matras de tres litros con tres tubuladuras provisto de termómetro, agitador, entrada de nitrógeno y columna dotada de hélice de 18 pulgadas, cerrada con cabeza de reflujo total, se cargan 115 gr. (0,5 mol) de dimetil sebacato, 190 gr. (1,2 mol) de 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano, 130 gr. de tolueno y 1 gr. de carbonato sódico. El sistema se purga con nitrógeno, y se sacan por destilación unos 43 gr. de tolueno para secar la mezcla de reacción y el aparato. Después de su enfriamiento a unos 30°C, se agrega 1 gr. de metóxido sódico, y se calienta la mezcla a reflujo. El binario de tolueno-metanol se saca por destilación durante las siguientes 3 horas.

655.-

Se recoge un total de 64 ml. de destilado. La carga se enfría ahora a temperatura ambiente, disolviéndola para formar una mezcla de 88 gr. de benceno y 100 gr. de hexano. La solución resultante se lava seis veces con porciones de 100 gr. de agua, separando luego la fase orgánica que se seca sobre sulfato magnésico anhidrido. Después del filtrado, la mezcla queda substancialmente libre de disolvente y el 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano no reaccionado, por calentamiento sucesivo a unos 60°C, y luego a unos 150°C y aprox. 1 mm Hg. Se obtiene un rendimiento substancialmente cuantitativo de diéster ácido sebácico de 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano.

660.-

Se recoge un total de 64 ml. de destilado. La carga se enfría ahora a temperatura ambiente, disolviéndola para formar una mezcla de 88 gr. de benceno y 100 gr. de hexano. La solución resultante se lava seis veces con porciones de 100 gr. de agua, separando luego la fase orgánica que se seca sobre sulfato magnésico anhidrido. Después del filtrado, la mezcla queda substancialmente libre de disolvente y el 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano no reaccionado, por calentamiento sucesivo a unos 60°C, y luego a unos 150°C y aprox. 1 mm Hg. Se obtiene un rendimiento substancialmente cuantitativo de diéster ácido sebácico de 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano.

670.-

Al relacionar este compuesto con la fórmula estructural y radicales anteriormente descritos, se observará que el valor de "a" es 3 (hay 4 átomos de carbono y 2 de oxígeno en cada anillo), los substituyentes monovalentes 2a-1 sobre los átomos de carbono ( $\overset{\cdot}{\text{C}}_a$ ) constan de 1 radical de metil y 4 de hidrógeno,  $\underline{\text{H}}$  es hidrógeno, y la porción de enlace entero entre dos anillos cicloacetales es  $-\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_2-$  en los cuales cada grupe terminal  $-\text{CH}_2-$  actúa como

680.- ligadura entre un anillo cicloacetil y el radical de enlace divalente  $-\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COO}-$ .

EJEMPLO 2.

Preparación de 4-hidroxi-propilo-2-vinilo-1,3-dioxepano.

685.- En un matraz de tres litros con tres tubuladuras provisto de termómetro, agitador y separador continuo de agua, se cargan 740 gr. (5 moles) de 1,4,7-heptanetriol, 280 gr. (5 moles) de acroleína con una traza de inhibidor de hidroquinona, 375 gr. de hexano, 5 gr. de ácido oxálico y 5 gr. de hidroquinona. La mezcla se hace refluir (50-67°C) con

690.- separación continua del agua durante 24 horas (separando 116 ml). Se libre la mezcla de hexano y acroleína por calentamiento a 60°C, reduciendo gradualmente la presión a menos de 1 mm Hg. La destilación en vacío (aprox. 1 mm Hg) produce 700 gr de aceite blanco de agua. Este aceite se

695.- disuelve en 700 gr. de benceno, se lava una vez con 300 ml de hidróxido sódico acuoso al 5%, y otra vez con 300 ml. de bicarbonato sódico acuoso al 0,5%. La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidrido, se filtra y se libre substancialmente de benceno a reducida presión.

700.- Después de su calentamiento durante 30 minutos a 50-60°C/1 mm., se obtiene 650 gr. de 4-hidroxi-propilo-2-vinilo-1,3-dioxepano, más específicamente 4-(3'-hidroxi-propilo)-2-vinilo-1,3-dioxepano.

Preparación de diéster ácido ortoftálico de 4-hidroxi-propilo-2-vinilo-1,3-dioxepano.

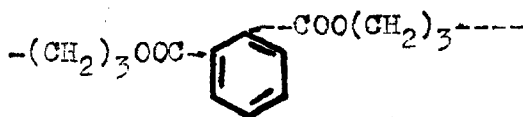
705.- En un matraz de tres litros con tres tubuladuras provisto de termómetro, agitador, entrada de nitrógeno y columna dotada de hélice de 18 pulgadas, cerrada con cabeza de reflujo total, se cargan 194 gr. (1 mol) de dimetil ortoftalato, 446 gr. (2,4 moles) de 4-hidroxi-propilo-2-vinilo-1,3-dioxepano y 260 gr. de tolueno. El sistema se purga con nitrógeno y se sacan por destilación unos 86 gr. de tolueno para secar la mezcla de reacción y el aparato.

710.- Después de su enfriamiento a unos 30°C, se agregan 3 gr. de metóxido sódico y se calienta la mezcla a reflujo. El binario de tolueno-metanol se saca por destilación durante las siguientes 2,5 horas. Se recoge un total de 125 ml. de destilado. La carga se enfría ahora a temperatura ambiente, disolviéndola para formar una mezcla de 220 gr.

715.-

- 720.- de benceno y 300 gr. de hexano. La solución resultante se lava cuatro veces con porciones de 200 gr. de agua, separando luego la fase orgánica, que se seca sobre sulfato magnésico anhidrido. Después del filtrado, la mezcla queda substancialmente libre de disolvente y el 4-hidroxi-propilo-2-vinilo-1,3-dioxepano no reaccionado, por calentamiento sucesivo a unos 60°C, y luego a unos 150°C, y aprox. 1 mm Hg. Se obtiene un rendimiento substancialmente cuantitativo de diéster ortoftálico de 4-hidroxi-propilo-2-vinilo-1,3-dioxepano.

- 730.- Al relacionar este compuesto con la fórmula estructural y radicales anteriormente descritos, se observará que el valor de "a" es 4 (hay 5 átomos de carbono y 2 de oxígeno en cada anillo, los substituyentes monovalentes 2a-1 sobre los átomos de carbono  $(\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}})_a$  son átomos de hidrógeno, R es hidrógeno, y la porción de enlace entero entre dos anillos cicloacetales es:



- 740.- donde cada juego de grupos terminales actúa de ligadura entre un anillo cicloacetal y el radical de enlace divalente:



- 745.- Utilizando como guía las relaciones descritas en los ejemplos precedentes entre la estructura de los compuestos preparados en ellos, y las exigencias estructurales de esta invención, pueden determinarse las correspondientes relaciones en los ejemplos sucesivos, exclusivamente por un examen de las fórmulas estructurales de los compuestos ya citados.

750.-

### EJEMPLO 3.

Preparación de diéster ácido maléico de 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano.

- 755.- Se hacen refluir 43 partes de dietil maleato, 82 partes de 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano, y 175 partes de tolueno junto con 3 partes de tetraisopropilo titanato a unos 77°C durante aprox. 4 horas. Finalmente, se agregan 200 partes de tolueno a la mezcla de reacción, lavándola seguidamente con agua, después de lo cual es se-

- 760.- cada con sulfato cálcico, filtrada y calentada bajo una presión de aprox. 20 mm. de mercurio absoluto para eliminar las materias de baja ebullición. Se obtiene un producto de diéster por fraccionamiento a una temperatura de unos 150°C bajo una presión de 1 mm. de mercurio absoluto.
- 765.- Otros ortocianatos de alquilo, según se describen arriba, pueden ser substituidos por el homólogo de isopropilo utilizado en este ejemplo con resultados substancialmente idénticos.

EJEMPLO 4.

- 770.- Preparación de diéster ácido acetoadicarboxílico de 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano.

Se hacen refluir 80 partes de dietil acetoadicarboxílico, 133 partes de 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano, 75 partes de tolueno, y 6 partes de tetraisopropilo titanato durante 5 horas a unos 74-76°C. A continuación se lava y fracciona la mezcla de reacción, según se describió en el ejemplo precedente.

EJEMPLOS 5 a 12.

780.- Los siguientes ésteres ácidos policarboxílicos de 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano (Ejemplos 5-12) se preparan por los procedimientos generales definidos en los precedentes ejemplos y tratados:

785.- Ejemplo 5.- Diéster ortoftálico a partir de 49,5 partes de dimetilortoftalato agregado a 78,6 partes del dioxano, y 5 partes de metóxido sódico en 60 partes de tolueno.

Ejemplo 6.- Diéster tereftálico a partir de 97 partes de dimiltereftalato, 172 partes del dioxano, y 1,5 partes de metóxido sódico en 125 partes de tolueno.

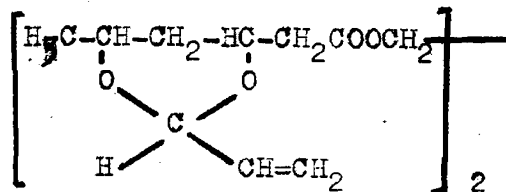
790.- Ejemplo 7.- Tetraéster piromelítico a partir de 55 partes de tetrametil-piromelitato, 123 partes del dioxano, y 1,2 partes de metóxido sódico en 100 partes de tolueno.

Ejemplo 8.- Tetrahidronaftalina-1,2,6,7-tetraéster a partir de 50 partes de tetrahidronaftalina tetrametilcarboxilato, 97 partes del dioxano, y 1 parte de metóxido sódico en 120 partes de tolueno.

795.- Ejemplo 9.- Diéster (5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano-5-yl)metboxisuccínico a partir de 74 partes de dietil maleato, 210 partes del dioxano, y 0,25 parte de sodio metálico en 175 partes de benceno.

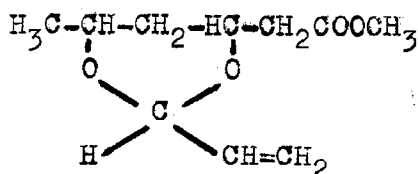
- 800.- Ejemplo 10.- Diéster tiodipropiónico a partir de 51,5 partes de dimetil-beta-tiodipropiónato, 86,5 partes del dioxano, y 1,5 partes de metóxido sódico en 300 partes de tolueno.
- 805.- Ejemplo 11.- Triéster ácido de aceite vegetal de 18 átomos de carbono trimerizado a partir de 100,8 partes del tributil éster del ácido trimerizado (Emery Industries Product No 30553), 50,2 partes del dioxano, y 1,5 partes de metóxido sódico en 175 partes de xileno.
- 810.- Ejemplos 12.- Diéster itacónico a partir de 39,5 partes de dimetil itaconato, 81,5 partes del dioxano, 3 partes de tetrakisopropilo titanato, y 0,2 partes de inhibidor de polimerización de hidroquinona en 175 partes de tolueno.
- EJEMPLOS 13 a 19.-
- Los siguientes Ejemplos 13-19 se refieren a ésteres ácidos policarboxílicos ilustrativos de 4-hidroxipropilo-2-vinilo-1,3-dioxepano.
- 815.- Ejemplo 13.- Diéster adipico a partir de 37 partes de dimetil adipato, 195 partes del dioxepano y 2 partes de metóxido sódico en 200 partes de tolueno.
- 820.- Ejemplo 14.- Diéster azeláico a partir de 100 partes de ácido azeláico y 215 partes del dioxepano en 250 partes de xileno. (8 horas a 170-205°C)
- 825.- Ejemplo 15.- Diéster diglicólico a partir de 40,5 partes de dimetil diglicolato, 112 partes del dioxepano y 1,5 partes de metóxido sódico en 70 partes de tolueno.
- Ejemplo 16.- Tetraéster de homociclopentano a partir de 39,3 partes de carboxilato de tetrametil homociclopentano, 101 partes del dioxepano y 2 partes de metóxido sódico en 200 partes de tolueno.
- 830.- Ejemplo 17.- Diéster ácido de aceite VEGETAL de 18 átomos dimerizado a partir de 71,2 partes del éster dibutil del ácido dimerizado ("Empol" 1022, Emery Industries), 41 partes del dioxepano, y 1.5 partes de metóxido sódico en 160 partes de xileno.
- 835.- Ejemplo 18.- Diéster isoftálico a partir de 38,8 partes de isoftalato dimetil, 82 partes del dioxepano, y 2 partes de metóxido sódico en 150 partes de tolueno.
- Ejemplo 19.- El diéster según la siguiente fórmula estructural:

840.-



a partir de 40 partes de

845.-



850.-

(el condensado equimolar de acroleína y metil 3,5-dihidroxihezanoato en presencia de cloruro amónico), 9,3 partes de etileno glicol y 1,5 partes de metóxido sódico en 75 partes de tolueno.

EJEMPLOS 20 a 26.

855.-

Los siguientes ejemplos 20-26 ilustran nuevos compuestos de la presente invención, distintos a los ésteres policarboxilato.

860.-

Ejemplo 20.- El tricianurato a partir de 24,9 partes de trialilcianurato, 47,1 partes de 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano, y 2 partes de metóxido sódico en 200 partes de tolueno a 80-110°C, por el procedimiento general utilizado en la fase de esterificación de los Ejemplos 1 y 2.

865.-

Ejemplo 21.- El diuretano a partir de 34,8 partes de tolueno di-isocianato y 41 partes de 4-hidroxipropilo-2-vinilo-1,3-dioxepano. El di-isocianato se agrega gota a gota a 20-65°C.

870.-

Ejemplo 22.- El triortoformato a partir de 29,6 partes de trietil ortoformato y 84,5 partes de 4-hidroxipropilo-2-vinilo-1,3-dioxepano en 125 partes de tolueno a 60-110°C, por el procedimiento general utilizado en la fase de esterificación de los Ejemplos 1 y 2.

875.-

Ejemplo 23.- El triortoaluminato a partir de 20,4 partes de tri-isopropóxido de aluminio y 47,2 partes de 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano en 125 partes de tolueno a 80-110°C, por el procedimiento general utilizado en la fase de esterificación de los Ejemplos 1 y 2.

Ejemplo 24.- El diortotitanato a partir de 71 partes de tetraisopropóxido de titanio y 82,5 partes de 5-hidroximetil-



- 920.- del dioxano, 115 partes de dimetil-2,5-di(trifluorometil) tereftalato, y 2 partes de metóxido sódico en 200 partes de tolueno.
- Ejemplo 29.- 2-(alfafenilvinilo)-5-bencilo-5 metilol-1,3-dioxano se prepara a partir de 210 partes de 1,1,1-trimetilol-2-fenil etano y 133 partes de alfafenilacroleina.
- 925.- El diéster ácido maléico se prepara a partir de 245 partes del dioxano, 72 partes de dimetil maleato y 3 partes de tetraisopropil titanato en 300 partes de tolueno.
- Ejemplo 30.- 2-vinilo-5-(metatolil)-5-metilol-1,3-dioxano se prepara a partir de 196 partes de trimetilol metatolil metano y 56 partes de acroleina. El diéster ácido adípico se prepara a partir de 254 partes del dioxano, 37 partes de dimetil adipato y 2 partes de metóxido sódico en 200 partes de tolueno.
- 930.-
- 935.- Ejemplo 31.- 2-vinilo-5-ciano-5-oxietiloxietanol-1,3-dioxano se prepara a partir de 205 partes de dimetilol ciano hidroxietoxietoxi metano y 55 partes de acroleina. El 3-metil-3-nitrobutano-1,2-diéster ácido dicarboxílico se prepara a partir de 243 partes del dioxano, 117 partes de dimetil 3-metil-3-nitrobutano-1,2-dicarboxilato, y 5 partes de tetraisopropóxido de titanio en 300 partes de tolueno.
- 940.- Ejemplo 32.- 2-vinilo-5-acetilamino-5-metilol-1,3-dioxano se prepara a partir de 147 partes de N-acetil(trimetilol) metilamina y 56 partes de acroleina. Un éster parcial aproximadamente equivalente a un diéster se prepara a partir de 370 partes del dioxano y 218 partes de piromelita dianhidrido en 300 partes de tolueno.
- 945.- Ejemplo 33.- 2-isopropenil-5-hidroximetil-5-etil-1,3-dioxano se prepara a partir de 134 partes de trimetilolpropano y 70 partes de metacroleina. Un éster parcial aproximadamente equivalente a un diéster se prepara a partir de 186 partes del dioxano y 109 partes de dianhidrido piromelítico en 200 partes de tolueno. La sal sódica del mismo se prepara por adición de 27 partes de metóxido sódico.
- 950.- La sal sódica resultante se convierte en el correspondiente dioxanil-glicidil éster por tratamiento con un exceso de epiclorohidrina a 100°C.
- 955.- Ejemplo 34.- 2-(alfabutilvinilo)-5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxano se prepara a partir de 134 partes de trimetilol-

- 960.- propano y 112 partes de alfabutilacroleina. El tetraéster ácido piromelítico se prepara a partir de 228 partes del dioxano y 63 partes de ácido piromelítico.
- Ejemplo 35.- 2-(alfacianovinilo)-5-(omegahidroxi-propil)-1,3-dioxano se prepara a partir de 2-metil-1,5-pentanodiol y alfacianoacroleina. El hexaéster de ácido melítico se prepara a partir de 71 partes de hexametil melitato y 197 partes del dioxano.
- 965.-
- Ejemplo 36.- 5-beta-hidroxi-etil-2-vinilo-1,3-dioxano se prepara a partir de 120 partes de 2-hidroximetil-1,4-butanodiol y 56 partes de acroleina. El tetraéster ácido octahidronaftalina carboxílico se prepara a partir de 158 partes del dioxano, 92 partes de tetrametil octahidronaftalina tetracarboxilato y 2 partes de metóxido sódico en 200 partes de tolueno.
- 970.-
- Ejemplo 37.- El trietileno glicol éter de 2-vinilo-5-metil-5-metilol-1,3-dioxano se prepara por condensación de 198 partes de óxido de etileno con 79 partes de dicho dioxano. El diéster de ortoftalato de dicho éter se prepara por reacción del producto con 49 partes de ortoftalato de dimetil en presencia de 1 parte de metóxido sódico y 200 partes de tolueno.
- 975.-
- Ejemplo 38.- El diéster de ácido succínico se prepara a partir de 73 partes de succinato de dimetil, 202 partes de 2-vinilo-5-metilol-5-hexiloximetil-1,3-dioxano y 1 parte de metóxido sódico en 300 partes de tolueno.
- 980.-
- Ejemplo 39.- El triéster de ácido ortofosfórico se prepara agregando paulatinamente 51 partes de  $\text{POCl}_3$  a 158 partes de 2-vinilo-5-metil-5-metilol-1,3-dioxano disuelto en piridina (temperatura aprox.  $0^\circ\text{C}$ ).
- 985.-
- Ejemplo 40.- El triéster de ácido bórico se prepara reaccionando 21 partes de ácido bórico con 158 partes de 2-vinilo-5-metil-5-metilol-1,3-dioxano bajo vacío.
- 990.-
- Ejemplo 41.- El diéster de benceno fosfónico se prepara agregando paulatinamente 50 partes de cloruro fosforoso de benceno a 79 partes de 2-vinilo-5-metil-5-metilol-1,3-dioxano disuelto en piridina (temperatura aprox.  $0^\circ\text{C}$ ).
- 995.-
- Ejemplo 42.- 2-vinilo-4-etil-5-propil-5-metilol-1,3-dioxano se prepara a partir de 176 partes de 3-hidroxi-4,4-dimetilol heptano y 56 partes de acroleina. El éster de di-

- 1000.- oxanil-etil silicato mixto se prepara a partir de 214 partes del dioxano y 108 partes de silicato tetraetil en 300 partes de tolueno.
- Ejemplo 43.- El éter bis-dioxanil se prepara a partir de 304 partes de la sal sódica de 2-vinilo-5-metilol-1,3-dioxano y 203 partes de diclorotetrametildisiloxano simétrico en 300 partes de tolueno.
- 1005.-
- Ejemplo 44.- El carbonato se prepara agregando paulatinamente (a) una solución de 50 partes de fosgeno en 100 partes de éter dietil a (b) una solución de 192 partes de 2-vinilo-5-(betafluoroetil)-5-metilol-1,3-dioxano en 200 partes de éter dietil y 100 partes de piridina a aprox. 0°C.
- 1010.-
- Ejemplo 45.- La cetona se prepara tratando 178 partes de acetona de tetrametilol simétrica con 112 partes de acroleina en presencia de 2 partes de ácido oxálico y 250 partes de tolueno por el procedimiento general utilizado en la primera parte del Ejemplo 1.
- 1015.-
- Ejemplo 46.- 1,2-bis(2-vinilo-1,3-dioxano-5-yl)etano se prepara a partir de 178 partes de 2,5-dimetilol-1,6-hexanodiol y 112 partes de acroleina en presencia de 2 partes de ácido oxálico, 2 partes de hidroquinona y 200 partes de hexano por el procedimiento general utilizado en la primera parte del Ejemplo 1.
- 1020.-
- Ejemplo 47.- El diéster preparado a partir de 130 partes de 2-vinilo-4-carbometoxi-5-cloro-1,3-dioxano y 50 partes de trietileno glicol en presencia de 1 parte de metóxido sódico y 250 partes de tolueno.
- 1025.-
- Ejemplo 48.- El diéster preparado a partir de 45 partes de 2-isopropenil-4,6-bis(para-cloropenil)-5-(omega-carbetoxi-etil)-1,3-dioxano y 9,7 partes de bis(hidroxi metil) dureno en presencia de 0.5 parte de metóxido sódico y 75 partes de tolueno.
- 1030.-
- Ejemplo 49.- El diéster preparado a partir de 45 partes de 2-isopropenil-5-fenilsulfonil-5-carbetoxi-1,3-dioxano y 9 partes de trietileno glicol en presencia de 0.5 parte de metóxido sódico y 75 partes de tolueno.
- 1035.-
- Ejemplo 50.- El diuretano preparado a partir de 184 partes de 2-vinilo-5-alil-5-metilol-1,3-dioxano y 174 partes de tolileno di-isocianato. El di-isocianato se agrega gota a gota y la temperatura se mantiene inferior a 120°C.



- 1080.- de 2-vinilo-4-fenil-6-carbetoxi-1,3-dioxano y 58 partes de hexaetileno diamina.
- Ejemplo 59.- El diéster se prepara a partir de 45 partes de 2-vinilo-5-cloro-6-hidroxi-1,3-dioxepano y 25 partes de dimetil ciclohexenodicaroxilato en presencia de 0.7 parte de metóxido sódico y 50 partes de tolueno.
- 1085.- Ejemplo 60.- El diéster se prepara a partir de 190 partes de 2-vinilo-4-metilol-1,3-dioxepano y 115 partes de dimetil sebacato en presencia de 1.5 parte de metóxido sódico y 250 partes de tolueno.
- 1090.- Ejemplo 61.- El diéster se prepara a partir de 172 partes de 2-vinilo-5-hidroxi-1,3-dioxepano y 95 partes de dietil maleato en presencia de 6 partes de tetraisopropil titanato y 300 partes de tolueno por el procedimiento general del Ejemplo 3.
- 1095.- Ejemplo 62.- El diéster se prepara a partir de 200 partes de 2-vinilo-4-(omegahidroxipropilo)-1,3-dioxepano y 158 partes de dimetil itaconato en presencia de 6 partes de tetraisopropil titanato y 300 partes de tolueno.
- 1100.- Ejemplo 63.- 2-vinilo-5-(omega-hidroxipropilo)-1,3-dioxocano se prepara a partir de 200 partes de 4-hidroximetil-1-7-heptanodiol y 56 partes de acroleina por el procedimiento general utilizado en la primera parte del Ejemplo 1.
- El diéster ortoftálico se prepara a partir de 240 partes de dioxocano y 97 partes de dimetil ortoftalato en presencia de 2 partes de metóxido sódico y 200 partes de tolueno por el procedimiento general utilizado en la segunda parte del Ejemplo 1.
- 1105.- Ejemplo 64.- El tetraéter se prepara a partir de 388 partes de la sal sódica de 2-vinilo-5-metilol-1,3-dioxocano-1,3-dioxocano y 194 partes de tetra(bromoetil)metano en presencia de 200 partes de tolueno.
- 1110.- Ejemplo 65.- El diéster se prepara a partir de 188 partes de 2-vinilo-6-hidroxi-1,3-dioxocano y 101 partes de dietil adipato en presencia de 2 partes de metóxido sódico y 200 partes de tolueno.
- 1115.- Ejemplo 66.- El diéster se prepara a partir de 228 partes de 2-vinilo-6-carboxietil-1,3-dioxonano y 40 partes de etileno glicol en presencia de 3 partes de metóxido sódico y 300 partes de tolueno.

2 46342

1120.-

EJEMPLOS 67 a 79.

Los siguientes Ejemplos 67 a 79 ilustran compuestos adicionales de esta invención con alfa-substituyentes distintos al hidrógeno en el grupo 2-vinilo. Los productos poseen la característica, común a los nuevos compuestos de la presente invención, de polimerizarse en presencia de oxígeno.

1125.-

El procedimiento del Ejemplo se repite, utilizando las cantidades indicadas de acroleinas alfa-sustituido en lugar de la acroleina no sustituida que se utiliza en el ejemplo de referencia. El substituyente así colocado en la posición-2 se indica al lado del número del ejemplo.

1130.-

Ejemplo 67.- Isopropenilo.

Alfa-metacroleina, 350 gramos.

Ejemplo 68.- Alfa-acetoxi.

1135.-

Alfa-acetoxiacroleina, 490 gr. de la acetilación de aldehído piruvico.

Ejemplo 69.- Alfafenilvinilo.

Alfafenilacroleina, 650 gr. de la oxidación de alfa metil estireno.

1140.-

Ejemplo 70.- Alfaclorovinilo.

Alfacloroacroleina, 450 gramos.

Ejemplo 71.- Alfacianovinilo.

Alfacianoacroleina, 405 gr., de la deshidrocloración del aducto de acroleina y cloruro de cianógeno.

1145.-

Ejemplo 72.- Alfa carbometoxivinilo.

Alfa carbometoxi acroleina, 570 gr., de la oxidación de metil metacrilato con dióxido de selenio.

Ejemplo 73.- Alfafluorovinilo.

Alfafluoroacroleina, 370gr. de la reacción de fluoruro sódico con tosylato de aldehído piruvico.

1150.-

Ejemplo 74.- Alfa bromovinilo.

Alfa bromoacroleina, 675 gr., de la deshidrobromación con trietilamina.

Ejemplo 75.- Alfa (omega-cloropropilo)vinilo.

1155.-

Alfa(omega-cloropropilo)acroleina, 660 gr., de la reacción de formaldehído con omega-cloropentanal.

Ejemplo 76.- Alfa(cianoetilo)vinilo.

Alfa(cianoetilo)acroleina, 535 gr., de la cianoetilación de beta-cloropropionaldehído seguida por deshidro-

1160.-

cloración.

Ejemplo 77.- Alfafenoxivinilo.

Alfafenoxiacroleína, 740 gr., por reacción of formaldehído con beta-fenoxiacetaldehído.

Ejemplo 78.- Alfaetoxivinilo.

1165.-

Alfaetoxiacroleína, 500 gr., por reacción de formaldehído con beta-etoxiacetaldehído.

Ejemplo 79.- Alfafluoroetilvinilo.

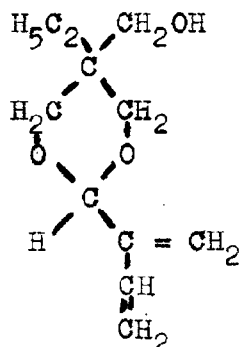
Alfafluoroetilacroleína, 510 gr., de la reacción de omega-fluorobutiraldehído con formaldehído.

1170.-

EJEMPLO 80.

Este ejemplo provee un intermediario cicloacetal según la fórmula estructural:

1175.-



1180.-

intermediario muy útil en la preparación de nuevos compuestos de esta invención por los mismos procedimientos generales utilizados 2-vinilo cicloacetales portadores de hidróxilo, tales como intermediarios cicloacetales de hidroximetil preparados en los Ejemplos 1 y 2.

1185.-

119 partes de alfa(2-cloroetilo)acroleína preparados de formaldehído y omega-clorobutiraldehído se reaccionan con 130 partes de trimetilolpropano. El resultante cicloacetal se deshidrocloración por tratamiento con cáustico.

1190.-

Los nuevos compuestos de los ejemplos precedentes llegan a ser substancialmente insolubles en disolventes para la materia original cuando se mezcla 0.05% de cobalto (en forma de una solución al 10% de octato de cobalto) uniformemente con el disolvente (o con soluciones de tolueno de los productos muy viscosos y sólidos), La mezcla resultante se estira o se hace fluir como una película de unos 2 mil de espesor sobre vidrio y placas de acero encolado, después de lo cual las placas así revestidas se exponen al aire a temperatura ambiente (65-80°F). Mues-

1195.-

- 1200.- tras casuales sacadas durante esta etapa de secado, polimerización o insolubilización, indican por análisis química e infrarroja, que a medida que el oxígeno es absorbido aparecen las estructuras de éster acrílico e hidroxilo, al tiempo que la estructura cicloacetal y el vinilo no saturado desaparecen progresivamente. Los revestimientos son adhesivos y flexibles. Poseen características de durabilidad al exterior, generalmente iguales o superiores a los revestimientos de aceite de linaza y de resinas alquídicas modificados con aceite secante.

1210.- EJEMPLOS 81 a 84.

- Los siguientes Ejemplos 81-84 ilustran composiciones pigmentadas y de revestimiento limpio de esta invención en las cuales un nuevo compuesto cicloacetal vinílico de esta invención puede ser el único material peliculante orgánico, o bien puede ser utilizado mezclado con cualquier proporción deseable de otro material peliculante orgánico, desde proporciones muy reducidas, es decir, inferior al 1%, hasta substancialmente toda la cantidad del material peliculante, es decir, superior al 99%.

- 1215.- Ejemplo 81.- Se preparan tres pinturas moliéndolas por separado en aparatos trituradores de pintura convencionales, empleando 100 partes cada vez de a) el éster del Ejemplo 1, b) el éster del Ejemplo 2, y c) una mezcla de partes iguales de estos con 50 partes de pigmento de dióxido de titanio y 50 partes de tolueno. A las resultantes dispersiones lisas se agregan 0.05 parte de cobalto, como octoato de cobalto para reducir al mínimo el tiempo de secado. Los revestimientos aplicados con brocha sobre placas de madera y metal se secan perfectamente en aproximadamente 16 horas. Los revestimientos secos son brillantes, flexibles, adhesivos y duraderos.

- 1220.- Ejemplo 82.- Una pintura, en especial, apropiada para superficies exteriores de madera, tales como laderos de casas, se prepara moliendo 25 partes de dióxido de titanio y 25 partes de pigmento de extensión asbestino en una mezcla de 50 partes de esencias minerales, 30 partes de aceite de linaza y 70 partes del éster del Ejemplo 12. Se agrega un secante en la proporción de 0.1 parte de cobalto en forma de octoato de cobalto.

1235.-

- 1240.- Un revestimiento de esta pintura se seca mas rapidamente que un producto análogo que no contiene el nuevo éster de la presente invención.
- 1245.- Ejemplo 83.- Un esmalte negro de cocido al horno se prepara moliendo 5 partes de pigmento de negro de humo en 120 partes de una solución al 50% de una resina alquídica modificada con aceite de coco al 37% en tolueno. A la resultante dispersión lisa se agregan 60 partes de una solución al 50% de resina de urea formaldehído butilado en butanol, 10 partes del éster del Ejemplo 13 y 0.02 parte de cobalto en forma de octoato de cobalto. Este producto diluido y pulverizado sobre metal preparado y cocido durante 30 minutos a 280°F, produce un revestimiento duradero, adhesivo y protector.
- 1250.- Ejemplo 84.- Un barniz claro se prepara disolviendo 100 partes de goma de éster en 300 partes del éster del Ejemplo 18 a 250° F bajo un colchón de dióxido de carbono, diluyendo la mezcla con 300 partes de esencias minerales y agregando 0.15 partes de cobalto en forma de octoato de cobalto. Una fina película de este producto aplicado con brocha sobre madera se seca formando un revestimiento duro y brillante.
- 1255.- Composiciones de revestimiento que comprenden los nuevos compuestos de esta invención son útiles para la protección y/o decoración de estructuras y artículos hechos de metal, madera cerámica, vidrio, telas tejidas y sin tejer, fibras, enlucidos, hormigón, amianto, alambres y similares. Muchas variedades de madera cruda contienen sustancias que inhiben el secado de revestimientos que contienen los nuevos compuestos de esta invención. Así pues, cuando se trate de madera, por lo general, es deseable aplicar y secar una capa primera o de apresto, de una composición distinta. Capas de apresto o primeras manos, asimismo pueden utilizarse si se desea, sobre otras clases de sustratos. De igual modo se pueden utilizar composiciones de revestimiento de esta invención como aprestos o primeras manos, con revestimientos sucesivos de las mismas, similares, o composiciones distintas aplicadas sobre ellas.
- 1260.- EJEMPLOS 85 y 86.
- 1265.-
- 1270.-
- 1275.-

1280.- Los siguientes Ejemplos 85 y 86 ilustran polímeros de los nuevos compuestos de esta invención preparados por polimerización de acuerdo con técnicas de polimerización adicional vinílica normal, en contraste con el mecanismo por oxígeno, previamente descrito.

1285.- Ejemplo 85.- Se polimerizan 25 partes del producto del Ejemplo 1 con 75 partes del monómero de estireno en presencia de 1.5 partes de azobisisobutironitrilo y 100 partes de xileno bajo una atmósfera de nitrógeno a unos 70°C durante 18 horas.

1290.- Ejemplo 86.- Se repite el Ejemplo 85, a excepción de que se substituye el monómero de estireno por monómero de metil metacrilato.

1295.- El estireno y metil metacrilato utilizado en los dos ejemplos precedentes, exclusivamente ilustran los compuestos etilénicamente no saturados, con los cuales los nuevos compuestos vinílicos de esta invención forman copolímeros. Otros son, ácido acrílico, metacrílico, y maléico y los é-

1300.- steres de estos ácidos, butadieno, acrilonitrilo, cloruro vinílico, cloruro de vinilideno, acetato vinílico y similares. La proporción del nuevo compuesto utilizado en tales copolímeros puede variar de una proporción reducida, es decir, inferior al 1%, hasta casi toda la mezcla de monómeros copolimerizados, es decir, superior al 99%, según las exigencias de las propiedades deseadas. Puesto

1305.- que los nuevos compuestos son difuncionales, se supone que actúan como agentes de enlace transversal. La polimerización puede llevarse a cabo en masa o en medios acuosos u orgánicos y preferiblemente se practica en presencia de una proporción catalítica de un peróxido orgánico, compuesto de azo, per-sal u otro iniciador de polimerización vinílica.

1310.- Tales copolímeros resultan útiles en revestimientos, en el moldeo y colado de resinas y en muchos de los otros usos indicados anteriormente.

1315.- Se pueden efectuar una amplia variedad de realizaciones de esta invención a la luz de lo expuesto en la presente, en adición a las que se describió en los ejemplos específicos. Se comprenderá que ello no implica en modo alguno una limitación de la invención, la cual quedará me-



- 1360.- racterizado porque R es acetóxi.
- 10.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque R es fenilo.
- 11.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque R es cloro.
- 1365.- 12.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque R es ciano.
- 13.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque R es carbonetóxi.
- 14.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye un éster de un ácido policarboxílico.
- 1370.- 15.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye un éster de un ácido dicarboxílico.
- 1375.- 16.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye un éster de un ácido tricarboxílico.
- 17.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye un éster de un ácido tetracarboxílico.
- 1380.- 18.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye un éster de un ácido policarboxílico constituido por no saturación polimerizable.
- 19.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye un éster de un alcohol polihídrico y un medio de ácido monocarboxílico, conteniendo dicho medio por lo menos un radical definido por la fórmula estructural de la Reivindicación 1.
- 1385.- 20.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye un éster de un medio anfótero.
- 1390.- 21.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha pluralidad de los referidos radicales se enlazan mediante un radical que contiene oxígeno de éter.
- 1395.- 22.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha pluralidad de los referidos radicales se enlazan mediante un radical que contiene oxígeno de acetal.
- 23.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, ca-

- 1400.- racterizado porque dicha pluralidad de los referidos radicales se enlazan mediante un radical de hidrocarburos.
- 24.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye diéster ácido sebáico de 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano.
- 1405.- 25.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye diéster ácido maléico de 5-hidrometil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano.
- 26.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye diéster ácido ortoftálico de 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano.
- 1410.- 27.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye diéster ácido tereftálico de 5-hidrometil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano.
- 28.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye diéster ácido itacónico de 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano.
- 1415.- 29.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye (5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano-5-yl) diéster ácido metoxisuccínico de 5-hidroximetil-5-metil-2-vinilo-1,3-dioxano.
- 1420.- 30.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye diéster ácido ortoftálico de 4-hidroxipropil-2-vinilo-1,3-dioxepano.
- 31.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye diéster ácido adípico de 4-hidroxipropil-2-vinilo-1,3-dioxepano.
- 1425.- 32.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye diéster ácido azelaico de 4-hidroxipropil-2-vinilo-1,3-dioxepano.
- 1430.- 33.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye acetal de bisacroleína de estano-1,3,6,8-tetrol.
- 34.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye un polímero.
- 1435.- 35.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye un homopolímero.
- 36.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye un copolímero con por lo menos otro compuesto etilénicamente no saturado que se copoli-

1440.- meriza con el mismo.

37.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye un copolímero de una pluralidad de diversos compuestos.

1445.- 38.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye un material peliculante orgánico, constituido esencialmente de por lo menos uno de los compuestos citados en la Reivindicación 1.

1450.- 39.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye por lo menos uno de los compuestos citados en la Reivindicación 1 y un disolvente orgánico volátil.

40.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye por lo menos uno de los compuestos citados en la Reivindicación 1 y un secante metálico.

1455.- 41.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye por lo menos uno de los compuestos citados en la Reivindicación 1 y un pigmento.

1460.- 42.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye una mezcla de por lo menos uno de los compuestos citados en la Reivindicación 1 y por lo menos otro material peliculante orgánico.

43.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye una mezcla de por lo menos dos compuestos distintos de los citados en la Reivindicación 1.

1465.- 44.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque para la preparación de un éster de (1) un hidroxil-2-alquencil-1,3-cicloacetal de la clase constituida por dioxanos, dioxepanos, dioxocanos y diexanos y (2) un ácido policarboxílico, el procedimiento comprende el calentamiento de la mezcla de dicho cicloacetal y un éster de alquile inferior de dicho ácido policarboxílico y remover el alcohol inferior producido durante la reacción.

1470.- 45.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye un procedimiento catalítico que comprende reaccionar (1) un hidroxil-2-alquencil-1,3-cicloacetal de la clase constituida por dioxanos, dioxepanos, dioxocanos y diexanos con (2) un éster de alquile inferior de un ácido policarboxílico en la presencia de un ortotitanato de alquile.

1480.-

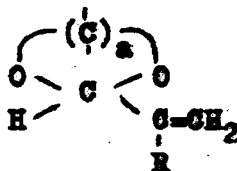
46.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye un procedimiento catalítico que comprende reaccionar (1) un hidroxil-2-alquénil-1,3-cicloacetal de la clase constituida por dioxanos, diexepanos, dioxocanos y dioxonanos con (2) un éster de alquile inferior de un ácido policarboxílico a una temperatura de aprex. 50 a 150°C en la presencia de 5 a 30 partes por peso por mol de dicho cicloacetal de un ortotitanato de alquile con la fórmula  $Ti(OR)_4$ , en la cual R representa un radical de alquile que contiene de 1 a 6 átomos de carbono.

1485.-

1490.-

47.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COMPUESTO QUE CONTIENE UNA PLURALIDAD DE RADICALES SEGUN LA SIGUIENTE FORMULA ESTRUCTURAL:

1495.-



Todo conforme queda descrito en la presente Memoria que consta de treinta y nueve páginas escritas a máquina.

1500.-

Madrid, 3 de enero de 1959

ALFONSO UNGRIA