



14

Nº 276.495

276495

M E M O R I A   D E S C R I P T I V A .

PATENTE DE INVENCION

P A I S       : ESPAÑA.

DURACION    : 20 AÑOS.

OBJETO       : "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION  
"DE POLIMEROS TERMOESTABLES".

=====

A nombre de       : AMERICAN CYANAMID COMPANY.

Residente en      : Stamford, Conn, U. S. A. West Main St. 1937

Nacionalidad     : NORTEAMERICANA.

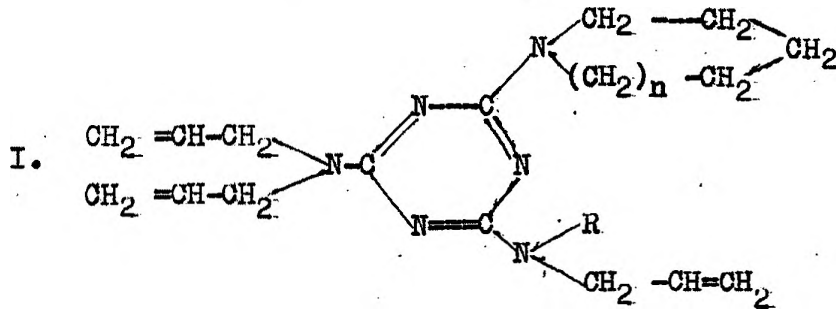


14 ABR. 1959

276495

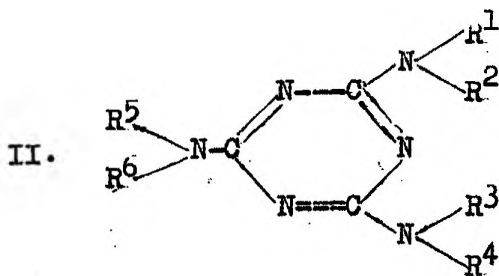
La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la producción de polímeros termoestables. Más particularmente, la presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la producción de polímeros termoestables, a los polímeros producidos por el mismo, a un nuevo grupo de monómeros y a los articulados producidos con ellos. De manera todavía más particular, la presente invención se refiere a un nuevo grupo de compuestos de la fórmula siguiente:

10.-

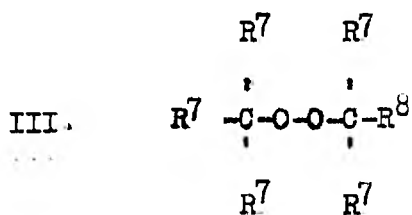


- 15.- donde R representa un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono inclusive, un radical arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono inclusive, un radical alqueno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono inclusive, un radical aralquilo, un radical alcarilo o un radical cicloalquilo, y donde n es un número entero positivo comprendido entre 1 y 4 inclusive-
- 20.- a los polímeros producidos con dichos compuestos y a varios artículos fabricados con ellos. De manera todavía más particular, la presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la polimerización
- 25.- de un grupo de compuestos de la fórmula siguiente:

276495<sup>14</sup> APR



- 30.- donde R1, R2, R3, R4, R5 y R6 representan un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono inclusive, un radical arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono inclusive, un radical alqueno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono inclusive, un radical aralquilo, un radical alcarilo
- 35.- o un radical cicloalquilo y no más de uno de los pares de radicales R1 y R2, R3 y R4, y R5 y R6, juntamente con el átomo de nitrógeno no perteneciente al anillo, representan un radical alquilenimino con 6 a 9 miembros, y donde cuando menos tres de los grupos R1 a R6 son radicales alilo, proce-
- 40.- dimiento que comprende el calentamiento de dicho compuesto a una temperatura comprendida entre 70°C y 350°C, en presencia de un catalizador de la fórmula:



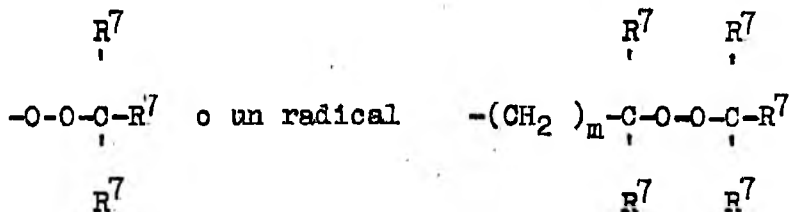
- 45.- donde cada R7 es el mismo radical alquilo, o un radical alquilo distinto, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono inclusive, y R8 es un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono inclusive, un radical

276495

14 ABR



50.-



donde m es un número entero positivo comprendido entre 1 y 4 inclusive y R<sup>7</sup> es como se ha definido anteriormente para

55.- la fórmula general III.

Uno de los objetos de la presente invención es el de producir un nuevo grupo de compuestos representado por la fórmula I anterior.

Otro objeto de la presente invención es el de producir polímeros de derivados de melamina que tienen todos los átomos de hidrógeno de los átomos de nitrógeno que no pertenecen al anillo sustituidos por radicales saturados o sin saturar alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, cicloalquilo o alquilenimino, en los que cuando menos tres de los átomos de hidrógeno han sido sustituidos por grupos alilo.

Otro objeto de la presente invención es el de presentar un nuevo procedimiento para la polimerización de dichos derivados de melamina que comprende el calentamiento de dicho derivado a una temperatura de aproximadamente 70° C hasta aproximadamente 350° C, en presencia de un catalizador representado por la fórmula III anterior.

Otro objeto de la presente invención es el de preparar resinas polímeras termoestables, resistentes al calor, partiendo de derivados de melamina representados por la fórmula II anterior, las cuales revelan inesperadamente excelentes propiedades eléctricas tales como factores sorprendentemente bajos de disipación (pérdida) y elevadas resistencias de arco y que, además, conservan sus propiedades mecánicas cuando son sometidas a elevadas temperaturas duran-



276495

80.- te largos periodos de tiempo.

Otras características y objetos de la presente invención resultarán evidentes para toda persona experta en la materia, que lea la más detallada descripción siguiente.

85.- Se ha comprobado que es posible, de manera imprevista, producir polímeros termoestables duros y sólidos partiendo de los compuestos representados por la anterior fórmula II, realizando la polimerización de éstos en presencia de un grupo seleccionado de catalizadores y bajo una atmósfera esencialmente libre de oxígeno. De manera completamente inesperada, dichos catalizadores fueron los únicos de los que se comprobó que iniciaban la polimerización de dichos compuestos en polímeros sólidos provistos de una variedad de propiedades únicas y sumamente ventajosas. De otros bien conocidos iniciadores de polimerización de vinilo se comprobó que eran enteramente poco satisfactorios para el uso en nuestro nuevo procedimiento, y de otros, conocidos métodos de polimerización, como por ejemplo los rayos X y la irradiación ultravioleta, se comprobó también que eran ineficaces.

95.-  
100.- La temperatura de polimerización de los monómeros polimerizables puede ser variada dentro de un campo bastante amplio. En la mayoría de los casos, la temperatura de polimerización depende del catalizador empleado, de la rapidez de polimerización deseada y de la influencia de otros factores.

105.- Sin embargo, nuestro nuevo procedimiento es aplicado en general a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 70° C y aproximadamente 350° C, y preferiblemente entre aproximadamente 90° C y aproximadamente 220° C, a bajas presiones, es decir comprendidas preferiblemente entre aproxi-

110.-



276495

- madamente. 2 mm de Hg y aproximadamente la presión atmosférica. Sin embargo, pueden emplearse presiones más altas o más bajas sin detrimento de la eficacia de nuestro procedimiento. También es conveniente emplear durante la reación una temperatura a la cual la mitad de la vida del catalizador empleado sea de aproximadamente 10 horas. Por "mitad de la vida" se entiende que se elige un catalizador que a la temperatura de la reacción se descompondrá en una mitad de su cantidad de aproximadamente 10 horas.
- 115.-
- 120.- El tiempo de contacto del monómero con el catalizador está generalmente comprendido dentro de unos límites de aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 72 horas, según el catalizador empleado y el grado de transformación deseado. Este último período de tiempo asegura en general
- 125.- la realización de una reacción esencialmente completa. La transformación del monómero líquido puede ser detenida en toda fase de la polimerización, obteniendo así estados variables de materia, como por ejemplo líquidos muy viscosos, geles, materiales gomosos, etc., que pueden ser tratados
- 130.- ulteriormente más adelante para producir un artículo sólido de la resina en su estado termoestable. La transformación puede ser detenida por brusco enfriamiento, por lo cual no se necesita añadir más catalizador durante el tratamiento sucesivo para obtener el producto termoestable.
- 135.- La polimerización, como se dice anteriormente, es ejecutada preferiblemente en presencia de un gas inerte o en vacío. La consideración principal es la de que durante la reacción no esté esencialmente presente cantidad alguna de oxígeno, aún cuando pueden tolerarse indicios. Los gases
- 140.- inertes que pueden ser empleados comprenden cualquiera de

2767 95 14 APP



los bien conocidos en la especialidad, como por ejemplo nitrógeno, argón, neón y similares. También puede emplearse un sistema de disolución durante el cual no se necesite usar inerte, ya que el disolvente impide que los medios de reacción se pongan en contacto con el oxígeno que pudiera estar presente en el recipiente de reacción. Sin embargo, debería generalmente emplearse durante un proceso de polimerización con disolvente una capa de gas inerte.

Los catalizadores usados en nuestro nuevo procedimiento - en cantidades que van desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 10,0%, y preferiblemente de aproximadamente 0,5% a 3,0% referido a la cantidad del monómero empleado - están representados por la fórmula III, indicada anteriormente, y comprenden compuestos tales como el peróxido de

butilo terciario, n-butano de 2-t-butilperoxi-2-metilo, n-pentano de 3-t-butilperoxi-3-metilo, n-pentano de 3-t-butilperoxi-3-etilo, 2-peróxido de di(2-metil-n-butilo), 2-peróxido de di(2-etil-n-butilo), 3-peróxido de di(3-metil-n-pentilo), 3-peróxido de di(3-etil-n-pentilo), 2-metil-2-

t-butilperoxi n-hexano, 2-butil-2-t-butilperoxi n-hexano, di(2-metil-n-hexil)-2-peróxido y similares. También se puede emplear 2,2-bis (butil terciario peroxi) n-butano, 2-(2'-metilbutil peroxi)-2-t-butilperoxi n-butano, 2,2-bis(2'-(2'-metilbutil) peroxi) n-butano, 2,2-bis(3'-(3'-metilheptil) peroxi) n-butano,

2,2-bis(3'-(3'-metilpentil)-peroxi) n-butano, 3,3-bis(2'-(2'-metilbutil) peroxi) n-pentano, 5,5-bis(5'-(5'-propilnonil)peroxi) nonano, 2,5-dimetil-2,5-di(butil terciario peroxi) n-hexano, 2,6-di-t-butil, 2,6-di(t-butilperoxi) n-heptano, 2,6-dimetil, 2,6-di(t-butilperoxi) n-heptano,

3,5-dimetil, 3,5-di(2'-(2'-metilbutil)peroxi) n-heptano y si-



276495

milares.

Los nuevos compuestos de la presente invención que abar-  
ca la fórmula I anterior comprenden:

- 175.- 2,4-bis dialilamino-6-piperidino s-triacina,  
2-dialilamino-4-alil-metilamino-6-piperidino s-triacina,  
2,-dialilamino-4-alilheptilamino-6-piperidino s-triaci-  
na,  
2,-dialilamino-4-alildecilamino-6-piperidino s-triacina,  
2,-dialilamino-4-alilbencilamino-6-piperidino s-triaci-  
180.- na,  
2,-dialilamino-4-alilfenilamino-6-piperidino s-triaci-  
na,  
2,-dialilamino-4-alilvinilamino-6-piperidino s-triacina,  
2,-dialilamino-4-aliltolilamino-6-piperidino s-triacina,  
185.- 2,-dialilamino-4-alilxililamino-6-piperidino s-triaci-  
na, etc.

- Los compuestos representados por la fórmula II ante-  
rior, comprenden la hexalilmelamina, 2-dialilamino,4-dime-  
tilamino,6-alilmetilamino s-triacina, 2-dialilamino,-4-dia-  
190.- milamino, 6-alilamilamino s-triacina, 2-dialilamino,-4-di-  
decilamino,6-alildecilamino s-triacina, 2-dialilamino, 4-di-  
fenilamino,6-alilfenilamino s-triacina, 2-dialilamino,4-di-  
bencilamino, 6-alilbencilamino s-triacina, 2-dialilamino,  
4-ditolilamino,6-aliltolilamino s-triacina, 2-dialilamino,  
195.- 4-dixililamino,6-alilxililamino s-triacina, 2-dialilamino,  
4-divinilamino,6-alilvinilamino s-triacina, 2-dialilamino,  
4-di-n-butilamino,-6-alil-n-butilamino s-triacina, 2-diali-  
lamino,4-metilpentilamino,6-alilmetilamino s-triacina, 2-  
dialilamino,-4-octilfenilamino,6-aliltolilamino s-triacina,  
200.- 2-dielilamino,4-vinilbencilamino,6-alil-n-butilamino s-tria-

276495<sup>14</sup> APR



- cina, 2,4-bis dialilamino-6-alilmetilamino s-triacina, 2,4-bis dialilamino-6-alildecilamino s-triacina, 2,4-bis dialilamino-6-alilfenilamino s-triacina, 2,4-bis dialilamino-6-alilvinilamino s-triacina, 2,4, bis dialilamino-6-
- 205.- dimetilamino s-triacina, 2,4bis dialilamino-6-dioctilamino s-triacina, 2,4,bis dialilamino-6-difenilamino s-triacina, 2,4,bis dialilamino-6-dibencilamino s-triacina, 2,4,6-tris (alilmetilamino) s-triacina, 2,4,6-tris (alilfenilamino) s-triacina y similares.
- 210.- Los polímeros termoestables de los compuestos de las fórmulas I y II anteriormente mencionados pueden comprender homopolímeros de estos compuestos o copolímeros de los mismos con varios monómeros copolimerizables con ellos. La presente invención concierne un grupo de dichos compuestos,
- 215.- los homopolímeros y copolímeros producidos partiendo de dichos compuestos y varios artículos producidos con ellos, como productos laminados, moldeados, colados, películas, revestimientos de laminados decorativos, y similares. La presente invención se basa en el descubrimiento de
- 220.- que los compuestos de las fórmulas I y II y los materiales polímeros producidos con ellos tienen propiedades particulares y peculiares que los hacen especialmente valiosos para usos industriales. Además, pueden ser preparados como se ha descrito anteriormente de manera sucinta y como se explica más detalladamente en los párrafos siguientes.
- 225.- Los compuestos que abarca la fórmula I son preparados todos de manera similar, aún cuando la cantidad de reactivo tiene que ser variada en cada caso para obtener el producto deseado.
- 230.- Los compuestos de la fórmula I de la presente inven-



276495

- ción pueden ser producidos con preferencia haciendo reaccionar cloruro cianúrico y varias aminas secundarias en una relación molar total de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3,3 respectivamente, y en presencia de un disolvente inerte del cloruro cianúrico y de un aceptor ácido
- 235.- consistente en un exceso de amina, otras bases orgánicas o varias bases inorgánicas. Los reactivos son calentados a una temperatura comprendida entre aproximadamente 0° C y 200° C, ejecutándose preferiblemente la reacción en una a
- 240.- tres fases. También pueden emplearse varios otros métodos conocidos, como por ejemplo los explicados en la Patente estadounidense nº 2.566.226, y en artículos de Pearlman y otro en el "Journal of the American Chemical Society", tomo 70, págs. 3726-3728, 1948, y Smolin y otro "s-Triazines and Derivatives", Interscience Publishers Inc, New York,
- 245.- pág. 351-352, 1959, sin apartarse de las propiedades únicas explicadas anteriormente. Estos métodos, sin embargo, no forman parte de la presente invención.

- Los compuestos de las fórmulas I y II de la presente
- 250.- invención, una vez homopolimerizados o copolimerizados por el nuevo procedimiento de la presente invención, constituyen termoestables que, sometidos a elevadas temperaturas, conservan sus propiedades mecánicas y poseen inesperadamente excelentes propiedades eléctricas, es decir, bajos
- 255.- factores de disipación y una elevada resistencia al arco. Esta combinación de propiedades mecánicas y eléctricas es única entre los plásticos y no es revelada por ninguna resina del comercio. Estos polímeros son usados en resinas reforzadas y termoestables para aplicación en laminados industriales y compuestos de moldeo. Los laminados tienen una
- 260.-

276495

14



235.- excepcional estabilidad térmica y encuentran una amplia aplicación en artículos tales como los circuitos estampados, y el polímero mismo encuentra aplicación en otros empelos eléctricos donde interviene un cambio de frecuencia, como en los transformadores y similares.

Los nuevos polímeros de la presente invención poseen una combinación única de propiedades eléctricas y mecánicas que permiten su uso en campos que hasta aquí no estaban abastecidos por materiales del comercio. Es sabido que

240.- los materiales como las ceras de parafina, las resinas fenólicas, las resinas apoxídicas y en general las resinas orgánicas en sí, aun cuando poseen algunas características deseadas, no poseen la poca corriente combinación de un bajo factor de disipación, una elevada resistencia al

245.- arco, una excelente estabilidad térmica y un comportamiento de ablandamiento térmico como los que revelan los polímeros de la presente invención. Es decir, que los polímeros de la presente invención poseen la capacidad de retener un porcentaje máximo de su resistencia mecánica a temperatura

250.- ambiente incluso a elevadas temperaturas, revelando al propio tiempo la característica de un ablandamiento mínimo al ser calentados a dichas temperaturas. Respecto a sus propiedades eléctricas, la poco usual combinación de una elevada resistencia al arco y de un bajo factor de disipación

255.- revelada por los polímeros de la invención es superior a todas las resinas del comercio a temperatura ambiente, excepto las siliconas. Sin embargo, las siliconas poseen una resistencia mecánica inferior y revelan un comportamiento de ablandamiento térmico inferior. Además, los polímeros

260.- de la invención son muy superiores a las siliconas en lo



276495

que concierne a la adherencia y a la resistencia a los disolventes orgánicos. Por consiguiente, los polímeros de la presente invención son más convenientes en lo que concierne al uso de materiales que requieren excelentes propiedades dieléctricas y resistencia al arco, combinadas con propiedades mecánicas superiores.

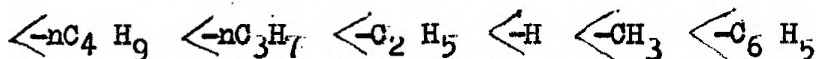
Las imprevistas propiedades eléctricas superiores de los polímeros de la invención son atribuibles, se cree, a tres factores cuando menos: (a) falta de grupos polares, (b) ausencia de grupos -NH y (c) estabilización de resonancia de los núcleos de s-triacina con sus tres átomos exteriores de nitrógeno. Los grupos polares producen separaciones de carga de nivel molecular que afectan desfavorablemente a las propiedades dieléctricas. Los grupos -NH pueden polarizar la estructura por el proceso del enlace de hidrógeno. Este proceso polarizador se verifica por ejemplo, en las resinas de formaldehído de melamina del comercio que contienen grupos polares indeseables. El anillo de la s-triacina con sus tres átomos exteriores de nitrógeno existe al nivel molecular en una forma de resonancia que implica la ausencia de una separación de carga. Por consiguiente, los polímeros de la presente invención son similares, en sus propiedades dieléctricas a temperatura ambiente, a los polímeros de hidrocarburos, por ejemplo a la cera de parafina, al poliestireno, etc. Sin embargo estos últimos materiales no conservan sus propiedades mecánicas a elevadas temperaturas, por lo cual su uso está limitado a las bajas temperaturas. Una prueba de una ulterior analogía de los monómeros empleados para producir los nuevos polímeros de la invención es su solubilidad común



276495

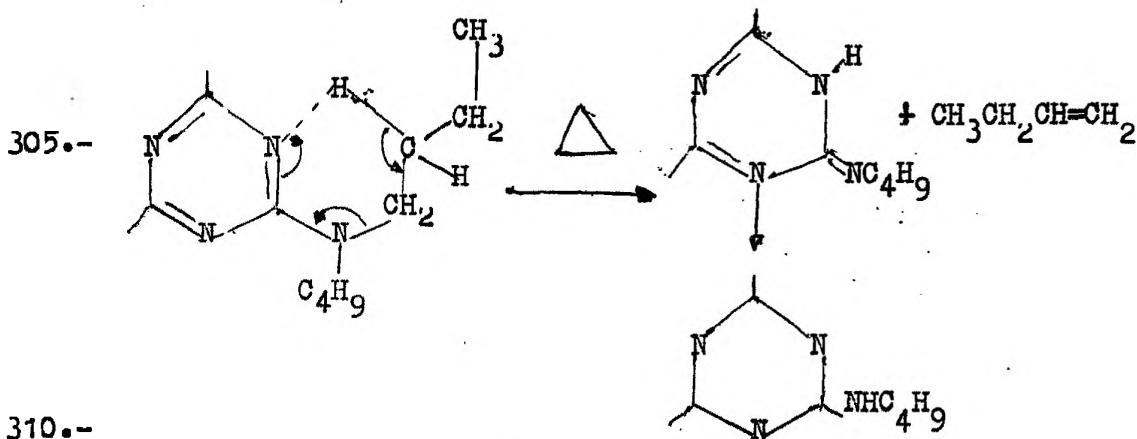
en disolventes hidrocarbonados, por ejemplo el hexano.

La estabilidad de las amino-triacinas monómeras sustituidas aumenta en el orden siguiente:



295.- como se explica más específicamente en un artículo de Sheehan y otro, Journal of Applied Polymer Science, tomo 6, nº 19, págs. 47-56, 1.962. Se cree que el grado relativamente elevado de inestabilidad asociado con los monómeros superiores de amino-triacina sustituidos en el alquilo es

300.- debido a la acción mutua y/o a la mayor frecuencia de colisión de un átomo de hidrógeno de alquilo con un átomo de nitrógeno del anillo, por ejemplo:



Se presta crédito a este mecanismo por la excelente estabilidad del derivado piperidínico en el cual los grupos alquilo cíclicos son mantenidos rígidamente en una posición apartada del núcleo de triacina. La tris-piperidino-s-triacina monómera tiene el mismo orden de estabilidad que el derivado de metilo del artículo de Sheehan y otro citado anteriormente.

La estabilidad térmica de los derivados de poli (N, N-dialil-amino s-triacina) de la presente invención es atribuida a la formación, durante la polimerización, de ani-

320.-

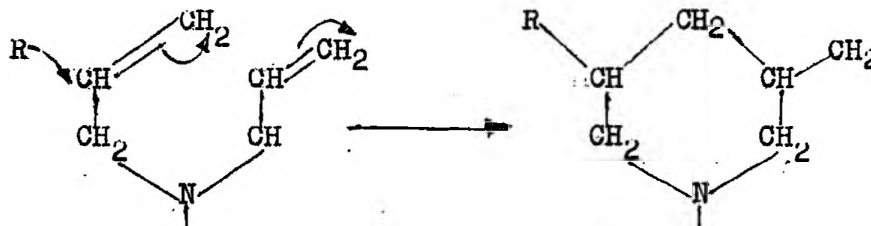


276429

llos del tipo piperidínico que resultan de un intermecanismo o ciclización entre dos de los grupos alilo unidos al mismo átomo de nitrógeno no perteneciente al anillo.

Así, si R. fuera un radical de ataque, entonces:

325.-



Entonces, la ciclización va seguida de una polimeri-

330.-

zación intermolecular por el ataque del nuevo radical a otro grupo dialilamínico.

Constituyen ejemplos de los monómeros que pueden ser copolimerizados con los nuevos monómeros de la presente invención, y que pueden ser polimerizados bien indivi-

335.-

dualmente o en pluralidad (dos, tres, cuatro o cualquier otro número deseado), siendo a menudo deseable esto último para mejorar las características de compatibilidad y de copolimerización de la mezcla de monómeros y para obtener nuevos y valiosos copolímeros que tengan las

340.-

propiedades particulares deseadas para la aplicación de servicio particular considerada, los monómeros como los ésteres de alcohol sin saturar, y más particularmente los ésteres de alilo, metálilo, crotilo, 1-cloroalilo, 2-clo-roalilo, cinamilo, vinilo, metavinilo, 1-fenilalilo, bu-

345.-

tenilo, etc. de ácidos alifáticos y aromáticos, monobásicos y polibásicos saturados y sin saturar, como por ejemplo los ácidos acético, propiónico, butírico, valérico, caproico, acrílico y acrílico sustituido en alfa (incluídos los alcacrílicos, por ejemplo metacrílico, etacri-

350.-

lico, propacrílico, etc., y arilacrílicos, por ejemplo

276495

14 APR



- fenilacrílico, etc), crotónico, oxálico, malónico, succí-  
nico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico,  
sebácico, maleico, fumárico, citracónico, mesacónico, ita-  
cónico, acetilen-dicarboxílico, aconítico, benzoico, feni-  
355.- lacético, ftálico, tereftálico, benzoilftálico, etc.; los  
ésteres de alcohol es monohídricos saturados, por ejemplo  
metílico, etílico, propílico, isopropílico, butílico, butí-  
lico secundario, amílico, etc.; ésteres de ácidos alifá-  
ticos monobásicos y polibásicos sin saturar en el etileno,  
360.- de los cuales aparecen ejemplos anteriormente; compuestos  
cíclicos de vinilo (incluidos los hidrocarburos aromáticos  
de monovinilo), por ejemplo estireno, o-, m-, y p-cloroes-  
tirenos, -bromoestirenos, -fluoroestirenos, -metilestire-  
nos, -etilestirenos, -cianoestirenos, los distintos esti-  
365.- renos polisustituídos como, por ejemplo, los distintos  
di-, tri- y tetra-cloroes-tirenos, -bromoestirenos, -fluo-  
roestirenos, -metilestirenos, -etilestirenos, -cianoesti-  
renos, etc., vinil-naftaleno, vinilciclohexano, vinil-fu-  
rano, vinil-piridina, vinil-dibenzofurano, divinil-bence-  
370.- no, divinil-benceno, trivinil-benceno, alil-benceno, dia-  
lil-benceno, N-vinil-carbazol, los distintos cianoestire-  
nos de alilo, los distintos estirenos sustituidos en alfa  
y estirenos sustituidos en el anillo y sustituidos en al-  
fa, por ejemplo el alfa-metil-estireno, alfa-metil-para-  
375.- metil-estireno, etc.; los éteres sin saturar, por ejemplo  
el éter etil-vinílico, éter dialílico, éter etil-metalí-  
lico, etc.; las amidas sin saturar, por ejemplo la N-alil-  
caprolactama, acrilamida y las acrilamidas N-sustituídas,  
por ejemplo la N-metilol-acrilamida, N-alil-acrilamida,  
380.- N-metil-acrilamida, N-fenil-acrilamida, etc.; las cetonas

276499 14



385.- sin saturar, por ejemplo la metil-vinil-cetona, metil-alil-cetona, etc.; los ésteres malónicos de metileno, por ejemplo el malonato metílico de metileno, etc.; el etileno; los butadienos, por ejemplo el 1,3-butadieno, 2-clorobutadieno, etc.; los ésteres de alcohol polihídricos sin saturar (por ejemplo el butendiol, etc.) de ácidos saturados y sin saturar, alifáticos y aromáticos, monobásicos y polibásicos.

390.- Otros ejemplos de monómeros que pueden ser copolimerizados con los monómeros de las fórmulas I y II son los haluros de vinilo, más particularmente el fluoruro de vinilo, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo y yoduro de vinilo, y los distintos compuestos de vinilideno, incluidos los haluros de vinilideno, por ejemplo el cloruro de vinilideno, bromuro de vinilideno, fluoruro de vinilideno y yoduro de vinilideno, añadiéndose de ser necesario, otros comonómeros para mejorar las características de compatibilidad y de copolimerización de los monómeros mixtos.

400.- Ejemplos más específicos de compuestos de alilo que pueden copolimerizarse con los compuestos de alilo de la fórmula I son el alcohol alílico, alcohol metálico, carbonato dialílico, lactato alílico, alfa-hidroxiisobutirato alílico, alil-triclorosilano, dialil-metilgluconato, dialil-tartronato, dialil-tartrato, dialil-mesaconato, el éster dialílico de ácido mucónico, el dialil-cloroftalato, dialil-diclorosilano, el éster dialílico de anhídrido tetrahidrotálico de endometileno, trialil-tricarbalilato, trialil-cianurato, trialil-citrato, trialil-fosfato, tetralil-silano, tetralil-silicato, hexalil-disiloxano, etc. Otros ejemplos de compuestos alílicos que pueden ser empleados están

410.-

14 APR



273495

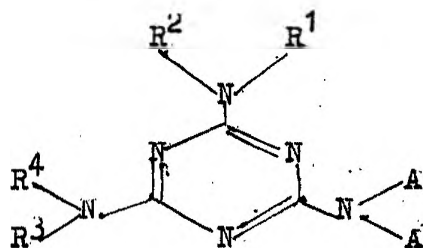
indicados, por ejemplo, en la Patente estadounidense nº 2.510.503, del 6 de junio de 1.950.

Entre los monómeros que se prefieren para la aplicación de la presente invención se encuentran por ejemplo,

415.- los compuestos como el acrilonitrilo y otros compuestos que contienen un grupo  $\text{CH}_2 = \text{C} <$ , es decir los distintos acrilonitrilos sustituidos (por ejemplo metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, fenilacrilonitrilo, etc.), las distintas acrilamidas y alcacrilamidas N-sustituídas, por ejemplo

420.- las N-dialquil-acrilamidas y metacrilamidas, por ejemplo las N-dimetil-, -dietyl-, -dipropil-, -dibutil-, etc., -acrilamidas y metacrilamidas, y también las s-triacinas 2-dialilamino-2,4-disustituídas, de la fórmula

425.-



A = alil ( $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 -$ )

430.- donde R1 a R4 son radicales alquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono inclusive, radicales alilo, radicales arilo de 6 a 10 átomos de carbono, radicales alqueno de 2 a 4 átomos de carbono, radicales aralquilo, radicales alcarilo o radicales cicloalquilo y cada uno de los pares de radicales R1 y R2, R3 y R4, juntamente con el átomo de nitrógeno-  
435.- no, pueden representar un radical alquilenimino con 6 a 9



276495

miembros, como por ejemplo la 2,4-bis-dipropilamino-6-dialilamino s-triacina, 2,4-bis difenilamino-6-dialilamino s-triacina, 2-dipropilamino-4-difetilamino-6-dialilamino s-triacina, 2-fenil-octilamino-4-xililmetilamino-6-dialilamino s-triacina y similares. Otros monómeros copolimerizables con los monómeros de las fórmulas I y II anteriores se indican por ejemplo en la Patente estadounidense nº 2.601.572 de 24 de junio de 1.952, donde se dan ejemplo tanto por clases como por especies.

445.- Se hace resaltar también que los compuestos de alilo de la presente invención pueden también ser copolimerizados entre sí, así como los monómeros mencionados anteriormente, de modo que forman útiles copolímeros para usos industriales, utilizando para el proceso de copolimerización los mismos catalizadores y condiciones indicados anteriormente para el uso en los procesos de polimerización.

455.- Al preparar los copolímeros, es generalmente aceptable usar una relación de peso desde aproximadamente el 10% hasta aproximadamente el 90% de los compuestos de alilo de las fórmulas I y II hasta aproximadamente el 90% y aproximadamente el 10% de los monómeros sin saturar copolimerizables con ellos, aún cuando se prefiere usar una relación de peso superior a cuando menos el 60% aproximadamente de los compuestos de las fórmulas I y II hasta menos del 40% aproximadamente de los monómeros copolimerizables con ellos. Al copolimerizar los nuevos compuestos de la presente invención entre sí, puede usarse cualquier cantidad de cualquier monómero, según el tipo de copolímero deseado.



276495

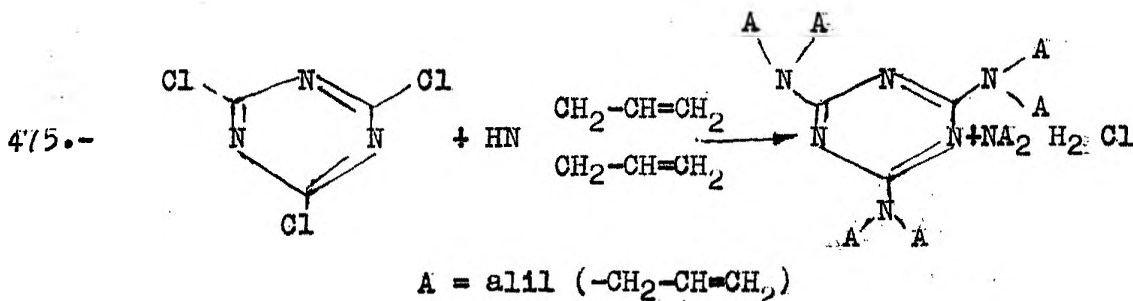
Se indican los ejemplos siguientes a solo título de ilustración, no debiéndose interpretar de modo alguno como limitaciones de la presente invención. Todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique otra cosa.

470.-

Ejemplo 1

Preparación de hexalil-melamina

Esquema:



480.- Se disuelve 1 parte de cloruro cianúrico en 4 partes de xileno y se vierte esta solución a un adecuado recipiente de reacción . Luego se añaden lentamente 3,5 partes de dialilamina, mientras se agita la solución. Durante la adición de los primeras 1,2 partes de dialilamina se produce una reacción exotérmica. Mediante una lenta adición de la amina durante un período de 1 hora, y mediante el uso de

485.- un baño de hielo, se mantiene la temperatura a menos de 50° C. Luego se añade más rápidamente la amina restante sin que se produzca reacción exotérmica aparente alguna. Se eleva lentamente la temperatura y se calienta la mezcla con reflujo a 140° C durante unas 3 horas. Luego se enfría la

490.- mezcla de reacción a temperatura ambiente y se elimina de ella la sal de amina precipitada por filtración a través de lana de vidrio. Luego se destila la mezcla a una presión de 15 mm de Hg a 50° C para eliminar el xileno y el exceso de amina. Queda un líquido amarillo que se hace pasar a

495.- través de óxido ácido de aluminio para quitarle el color.



276495

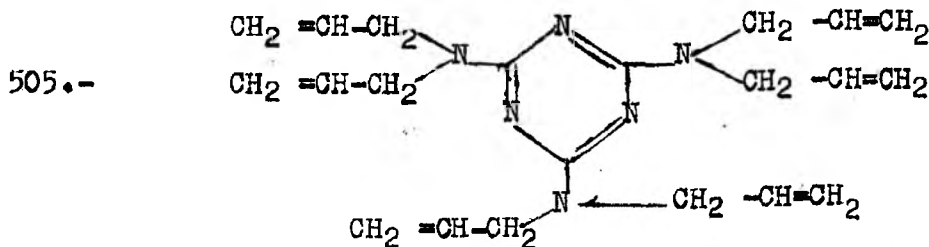
El líquido resultante es destilado en fracciones a una presión de 0,1 mm de Hg, pasando por destilación la hexalil-melamina a 140° C.

Las propiedades de la hexalil-melamina son las siguientes:

Fórmula molecular  $N_6C_{21}H_{30}$

Peso molecular 366

Estructura:



Punto de ebullición 140° C a 0,1 mm de Hg

Aspecto Líquido viscoso e incoloro

m510.- Índice de refracción  $N_d^{25} - 1.5390$

Solubilidad Completamente soluble en acetona, etano, benceno, n-hexano, aparentemente insoluble en H<sub>2</sub>O.

Prueba de estructura:

515.- Pureza indicada por:

Cromatografía en fase de vapor - una punta de absorción con un tiempo de retención relativo a sebacato de dibutilo distinto del tiempo de monocloro-bis-dialilamino s-triacina (intermedio soluble y posible impureza).

520.- Análisis:

	C	H	N
Hallazgo	68.79	8.31	22.95
Teoría	68.85	8.20	22.95

525.- También la espectroscopia infrarroja, la espectroscopia de resonancia magnética nuclear y la espectroscopia

276495

14



ultravioleta apoyan la estructura.

Ejemplo 2.

Preparación de 2,4-bis-dialilamino-6-piperidino s-triacina.

- En un adecuado recipiente de reacción, provisto de una
- 530.- mirilla de cristal, con una entrada y salidas de gas, un agitador y un dispositivo registrador de temperatura, se cargan 350 partes de tolueno. Se mezclan con el tolueno 100 partes de cloruro cianurico sólido y se añaden lentamente 109,5 partes de dialilamina, manteniendo constante la
- 535.- temperatura sobre 25° C. Luego se calienta el contenido del recipiente de reacción hasta 40° C y se añaden lentamente 86 partes de una solución de hidróxido de sodio al 50% (43 partes de agua) y se deja subir la temperatura hasta un máximo de 60° C. Se mantiene la reacción sobre esta tem-
- 540.- peratura durante 1 hora y luego se añaden agitando, durante 5 a 10 minutos, 50 partes de agua. Se deja sedimentar el medio de reacción durante unos 15 minutos y luego se extrae la fase acuosa. Se calienta entonces el medio de reacción a 75° C y se añaden lentamente 50 partes de piperidina. Se deja subir la temperatura hasta la temperatura de reflujo y se agita durante 15 minutos. Se añaden entonces lentamente 43 partes de una solución de hidróxido de sodio al 50% (21 partes de agua) manteniendo la temperatura sobre la de reflujo o inmediatamente debajo de ella. Luego se mantiene la reacción sobre 90° C durante 4 horas y se añaden agitando 30 partes de agua. Se deja sedimentar el contenido del recipiente de reacción durante 15 minutos y se extrae luego la fase acuosa. Se añaden luego 100 partes de agua y se mantiene el recipiente de reacción sobre
- 555.- unos 50° C durante 5 minutos, removiendo. Luego se de-



276495

ja que las fases vuelvan a separarse, se extrae la fase acuosa y se repite el lavado con 96 partes de agua a las que se han añadido 15 partes de HCl al 37%. Se realiza un lavado final con 100 partes de agua con ligera agitación, sedimentación y extracción de la fase acuosa. Luego se separa el tolueno usando una presión de 20-30 mm y se deja entrar nitrógeno en el recipiente al final de la destilación. Se recuperan 182 partes de 2,4-bis (dialilamino)-6-piperidino-s-triacina, que representan un rendimiento del 94%.

565.-

Ejemplo 3.

Homopolimerización de hexalil-melamina.

Se mezclan 100 partes de hexalil-melamina y 2,5 partes de peróxido de butilo di-terciario con una corriente de nitrógeno seco en un adecuado recipiente de reacción. El recipiente de reacción comunica con una bomba de vacío de aceite y el recipiente es evacuado a una temperatura de  $-68^{\circ}\text{C}$ . Se desconecta la bomba y se deja que el contenido del recipiente de reacción se caliente a temperatura ambiente. Luego se vuelve a enfriar el recipiente de reacción a  $-68^{\circ}\text{C}$  y se aplica un vacío. Se repite seis veces la operación de desgasificar el recipiente mediante un enfriamiento y un calentamiento alternos. Luego, se cierra herméticamente el recipiente inmediatamente después de su enfriamiento a  $-68^{\circ}\text{C}$  y se calienta a  $130^{\circ}\text{C}$  en baño de aceite durante 24 horas.

575.-

Al examinarse el contenido del recipiente, se halla un homopolímero sólido, duro, transparente, sin agrietar. Este sólido es resinoso. Después de sumergir el sólido en benceno a  $70^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas, no se observó cambio perceptible alguno.

580.-

Se hicieron por colada cuerpos de este homopolímero de



278495

14 APR

hexalil-melamina y se sometieron a calentamiento. En la tabla siguiente se indican los resultados.

TABLA I.

<u>TIPO DE COLADA</u>	<u>TIEMPO DE CALENTAMIENTO (minutos)</u>	<u>PERDIDA DE PESO</u>
590.- Bolitas	160 (al aire)	3%
Polvo	45 (en N <sub>2</sub> )	3%

Esta Tabla muestra que los cuerpos colados producidos con los polímeros de la presente invención poseen una elevada estabilidad térmica.

595.- Ejemplo 4.

Se calientan a 130° C durante 85 horas, entre vidrio cubierto por celofana, 40 partes de hexalil-melamina y 0,4 partes de peróxido de butilo di-terciario. Al someterse a ensayo los cuerpos colados duros, claros y sin agrietar que se obtienen, se consiguen los siguientes resultados.

Temperatura de deformación al calor	230° C.
Dureza Rockwell, escala "M"	120
Dureza Barcol	46

Ejemplo 5.

605.- Se vuelve a seguir el procedimiento del Ejemplo 3, sólo que como catalizador se usa 1 parte de 2,5-dimetil, 2,5-di(peroxi-butilo terciario)-n-hexano. Se vuelve a obtener un polímero resinoso amarillo, claro y sin agrietar.

Ejemplo 6.

610.- Se vuelve a seguir el procedimiento del Ejemplo 3, excepto que como material inicial se usan 100 partes de 2,4-bis-dialilamino-6-dipropil-amino s-triacina. Se recupera un polímero incoloro, claro y sin agrietar.

Ejemplo 7.

615.- Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 3, se calientan



276495

100 partes de 2,4-bis-dialilamino-6-piperidino s-triacina con 2 partes de peróxido de butilo  $\delta$ -terciario. Se obtiene una resina sólida e incolora sin agrietar.

Ejemplo 8.

620.- Se vuelve a seguir el procedimiento del Ejemplo 3, excepto que se emplea 2,2-bis (t-butilperoxi)butano en las mismas cantidades que el catalizador. Se obtiene un polímero claro y duro.

Ejemplo 9.

625.- Se sigue el procedimiento del Ejemplo 3, excepto que se ponen en sustitución de la triacina 100 partes de 2,4-bis-dialilamino-6-difenilamino s-triacina. Se obtiene una resina sólida incolora y sin agrietar, que tiene un factor de disipación de 0,0016 a 60 cps/25<sup>o</sup> C.

630.-

Ejemplo 10.

Utilizando nuevamente el procedimiento del Ejemplo 3, se ponen en sustitución de la hexalil-melamina 100 partes de 2,4-bis-dialilamino-6-di-p-tolilamino s-triacina. Se obtiene una resina sólida incolora y sin agrietar.

635.-

Ejemplo 11.

Utilizando nuevamente el procedimiento del Ejemplo 3, se sustituye la hexalil-melamina con 100 partes de 2,4-bis-dialilamino-6-dibencilamino s-triacina. Se obtiene una resina sólida incolora y sin agrietar.

640.-

Ejemplo 12.

Utilizando nuevamente el procedimiento del Ejemplo 3, se sustituye la hexalil-melamina con 100 partes de 2,4-bis-dialilamino-6-diciclohexilamino s-triacina. Se obtiene una resina sólida incolora y sin agrietar.

645.-

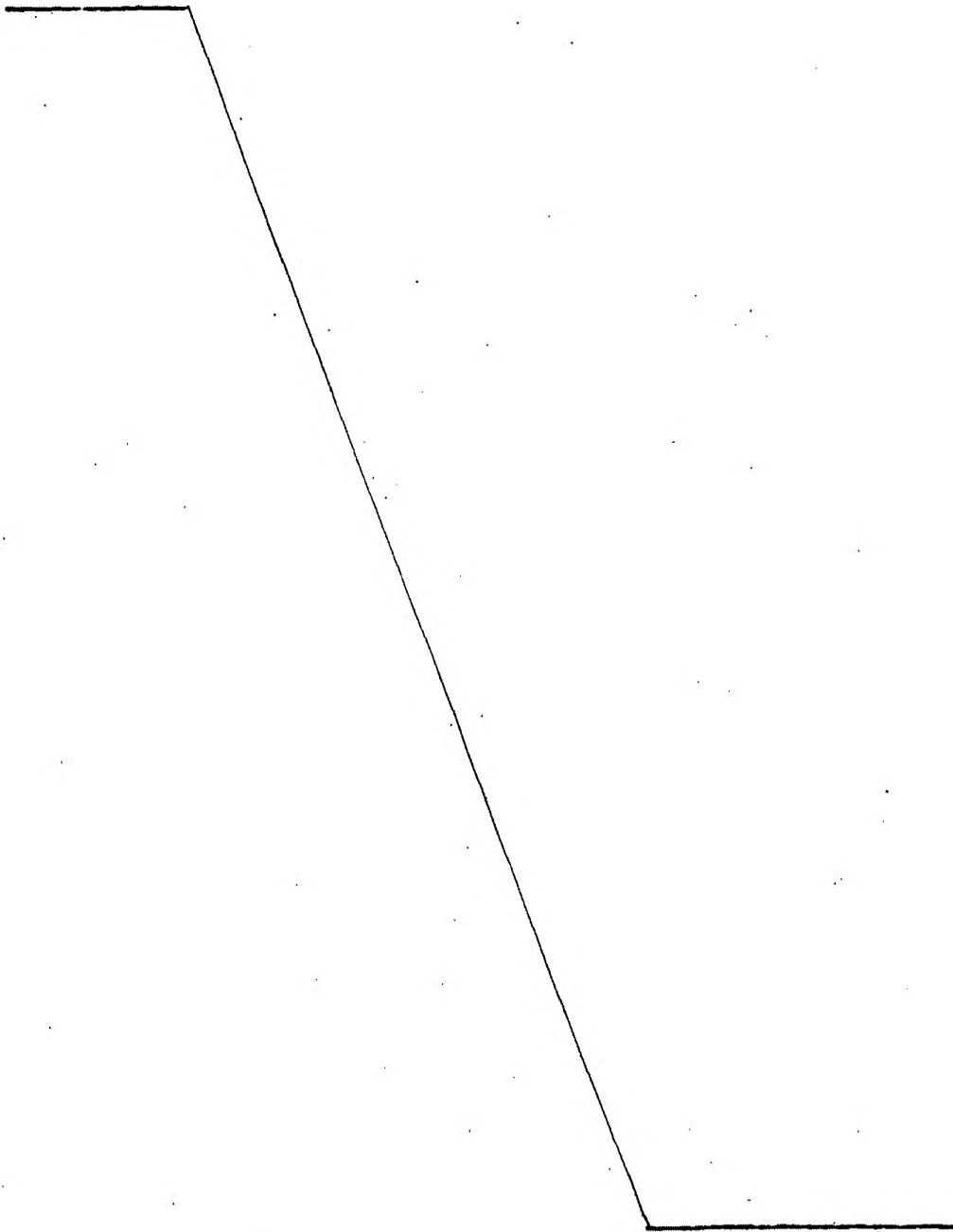
Se realizaron distintas reacciones de polimerización

14 ABR.



276495

utilizando el procedimiento general del Ejemplo 3, es decir en una atmósfera de nitrógeno, con varios catalizadores y métodos conocidos de polimerización de vinilo. En la Tabla II siguiente se indican los resultados comparativos 650.- entre los métodos conocidos y los de nuestro procedimiento.





14 ABR.



27

Ejemplo 13

670.- Se añaden 100 partes de hexalil-melamina a 2 partes de peróxido de butilo dterciario en un adecuado recipiente de reacción, en atmósfera abierta, a 130° C durante 24 horas. Se obtiene un material sólido friable y granuloso.

Ejemplo 14.

675.- Se vuelve a seguir el procedimiento del Ejemplo 13 con 2,5-dimetil-2,5-di(butilterciarioperoxi) n-hexano como catalizador. Se obtuvo nuevamente un material sólido friable y granuloso. Por consiguiente, los Ejemplos 13 y 14 muestran el efecto perjudicial del oxígeno sobre los productos producidos por el nuevo procedimiento de la presente invención y hacen resaltar lo crítica que resulta la polimerización en su ausencia.

680.- Ejemplo 15.

685.- Se agitan juntas, bajo nitrógeno, 100 partes de hexalil-melamina y 2 partes de 2,5-dimetil, 2,5-butilperoxi di-terciario n-hexano. Se coloca una tela de vidrio sobre una hoja de una película celulósica y se pone luego la mezcla de melamina en dicha tela. Sobre la primera tela se coloca otra tela de vidrio y se añade luego más mezcla de melamina. Se sigue este procedimiento hasta añadir doce capas de tela. Se exprimen las burbujas de aire y se envuelve luego el conjunto en película celulosica y se coloca entre placas de acero inoxidable pulimentado. Luego se le aplica al conjunto en una prensa una presión de 10 p.p.c. a 130° C durante 72 horas. Se obtiene un laminado reforzado por vidrio.

690.- Ejemplo 16.

695.- Se vuelve a emplear el mismo procedimiento de lamina-



270495

do del Ejemplo 15, excepto que se sustituye la hexalil-melamina con 2,4-bis-dialilamino-6-piperidino s-triacina. Se obtiene un laminado reforzado por vidrio.

Ejemplo 17.

700.- Utilizando el procedimiento del Ejemplo 15, se sustituye la hexalil-melamina con 2,4-bis-dialilamino-6-difenilamino s-triacina. Se obtiene un laminado reforzado por vidrio.

Ejemplo 18.

705.- Volviendo a utilizar el procedimiento de Ejemplo 15, se sustituye la hexalil-melamina con 2,4-bis dialilamino-6-di-p-totilamino s-triacina y se emplea como catalizador 2,2-bis(t-butilperoxi)butano. Se obtiene un laminado reforzado por vidrio.

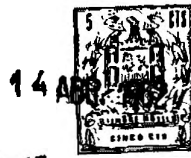
Ejemplo 19.

710.- Se vuelve a utilizar el procedimiento del Ejemplo 15, excepto que se sustituye la hexalil-melamina con 2,4-bis-dialilamino-6-dibencilamino s-triacina. Se obtiene un laminado reforzado por vidrio.

Ejemplo 20.

715.- Volviendo a utilizar el procedimiento del Ejemplo 15, se sustituye la hexalil-melamina con 2,4-bis dialilamino-6-diciclohexilamino s-triacina y se emplea como catalizador peróxido de butilo di-terciario. Se obtiene un laminado reforzado por vidrio.

720.- Se presentan los siguientes Ejemplos para mostrar las polimerizaciones de los compuestos de la presente invención con otros monómeros sin saturar.



276495

Ejemplo 21.

725.- Copolimerización de hexalil-melamina

Se cargan en un adecuado recipiente de reacción 1 parte de hexalil-melamina, 1 parte de cianurato de trialilo y .01 partes de peróxido de butilo di-terciario. La mezcla forma una única fase. Se lava el recipiente con nitrógeno,

730.- se cierra sin apretar y se calienta a 155° C durante 1/2 horas. Al abrir el recipiente, se halla un copolímero sólido duro, trasparente y sin agrietar.

Ejemplo 22.

735.- Se cargan en un recipiente de reacción 3 partes de hexalil-melamina, 7 partes de 2,4-bis(dialilamino)-6-piperidino s-triacina, 5 partes de 2,4-bis-dipropilamino-6-dialilamino s-triacina y 0,3 partes de 2,5-dimetil-2,5-butilperoxi di-terciario n-hexano. Se forma una sola fase. Después de calentar a 130° C durante 72 horas, se

740.- obtiene una resina copolímera de los tres monómeros.

Ejemplo 23.

745.- Utilizando una mezcla monómera de hexalil-melamina, 2,4-bis(dialilamino)-6-piperidino s-triacina y 2,4-bis(dipropilamino)-6-dialilamino s-triacina (respectivamente 30/70/50/ partes) que tiene un promedio de 3,60 grupos alilo por anillo de s-triacina, se obtiene un laminado siguiendo el procedimiento del Ejemplo 12.

Ejemplo 24.

750.- Utilizando una mezcla monómera de hexalil-melamina, 2,4-bis(dialilamino)-6-piperidino s-triacina y 2,4-bis(dipropilamino)-6-dialilamino s-triacina (30/70/100 partes respectivamente), que tiene un promedio de 3,30 grupos alilo por anillo de s-triacina, se obtiene un laminado siguiendo el procedimiento del Ejemplo 12.



276495

755.-

Ejemplo 25.

Utilizando una mezcla monómera de hexalil-melamina, 2,4-bis(dialilamino)-6-piperidino s-triacina y 2,4-bis(dipropilamino)-6-dialilamino s-triacina (30/70/33,3 partes respectivamente), que tiene un promedio de 3,95 grupos

760.-

alilo por anillo de s-triacina, se obtiene un laminado siguiendo el procedimiento del Ejemplo 12.

Ejemplo 26.

Utilizando una mezcla monómera de hexalil-melamina y 2,4-bis(dialilamino)-6-piperidino s-triacina (30/70 partes respectivamente) que tiene un promedio de 4,60 grupos alilo por anillo de s-triacina, se vuelve a obtener un laminado siguiendo el procedimiento del Ejemplo 12.

765.-

Ejemplo 27.

Utilizando una mezcla monómera de hexalil-melamina y 2,4-bis(dialilamino)-6-piperidino s-triacina (75/25 partes respectivamente) que tiene un promedio de 5,50 grupos alilo por anillo de s-triacina, se vuelve a obtener un laminado siguiendo el procedimiento del Ejemplo 12.

770.-

775.-

Las propiedades de ablandamiento térmico de los laminados reforzados por vidrio producidos como se explica en los Ejemplos 15, 16 y 23-27, están indicadas en la Tabla III siguiente.

780.-

La estabilidad térmica y las propiedades de ablandamiento térmico de varias resinas termoestables reforzadas por vidrio del comercio están indicadas a continuación en la Tabla IV, en comparación con los productos de los Ejemplos 15 y 16, que utilizan los compuestos de la presente invención.

Tabla IV

Laminado (reforzado por vidrio)

	ATMOSF.	CONDICIONES	ENSAYADO A 23°C.	EPOXIDICO <sup>1</sup>	FENOLICO <sup>1</sup>	SILICONA <sup>1</sup>	POLIESTER RESISTENTE AL CALOR <sup>1</sup>	MELAMINA <sup>1</sup>	PROT <sup>2</sup> TEL. EJ. 15	PROT <sup>2</sup> TEL. EJ. 16
Flex. * -1.p.c.	Aire	23°C.	23	54000 (3.12)	40000 (2.63)	37900 (2.32)	57000 (3.1)	55000	36300 (3.1)	67200 (3.5)
Idem	Aire	260°C/1/2hr	260	5700 (2.20)	30600 (2.20)	10700 (1.14)	31600 (2.8)	-----	34000 (2.8)	49200 (2.94)
Idem	N <sub>2</sub>	345°C/192hr	260	Delami- nado	16500 (1.96)	9900 (1.47)	12300 (2.6)	Delami- nados	28300 (2.5)	30900 (2.45)
Idem	N <sub>2</sub>	345°C/192hr	23	Delami- nado	11.8	1.3	25.1	Delami- nados	3.6	1.60
Idem	N <sub>2</sub>	-----	-p	385	390	340	520	< 320	475	470

resina disponible en el comercio  
Análisis gravimétrico térmico.  
Resistencia a la flexión  
- Módulo de flexión

- Temperatura a la cual se produjo una pérdida de peso del 10% durante la operación de elevar la temperatura de 10°C/min.



270495

14 ABR



270495

En la Tabla V siguiente se establece una comparación de importantes propiedades eléctricas entre los polímeros de la presente invención y los polímeros del comercio.

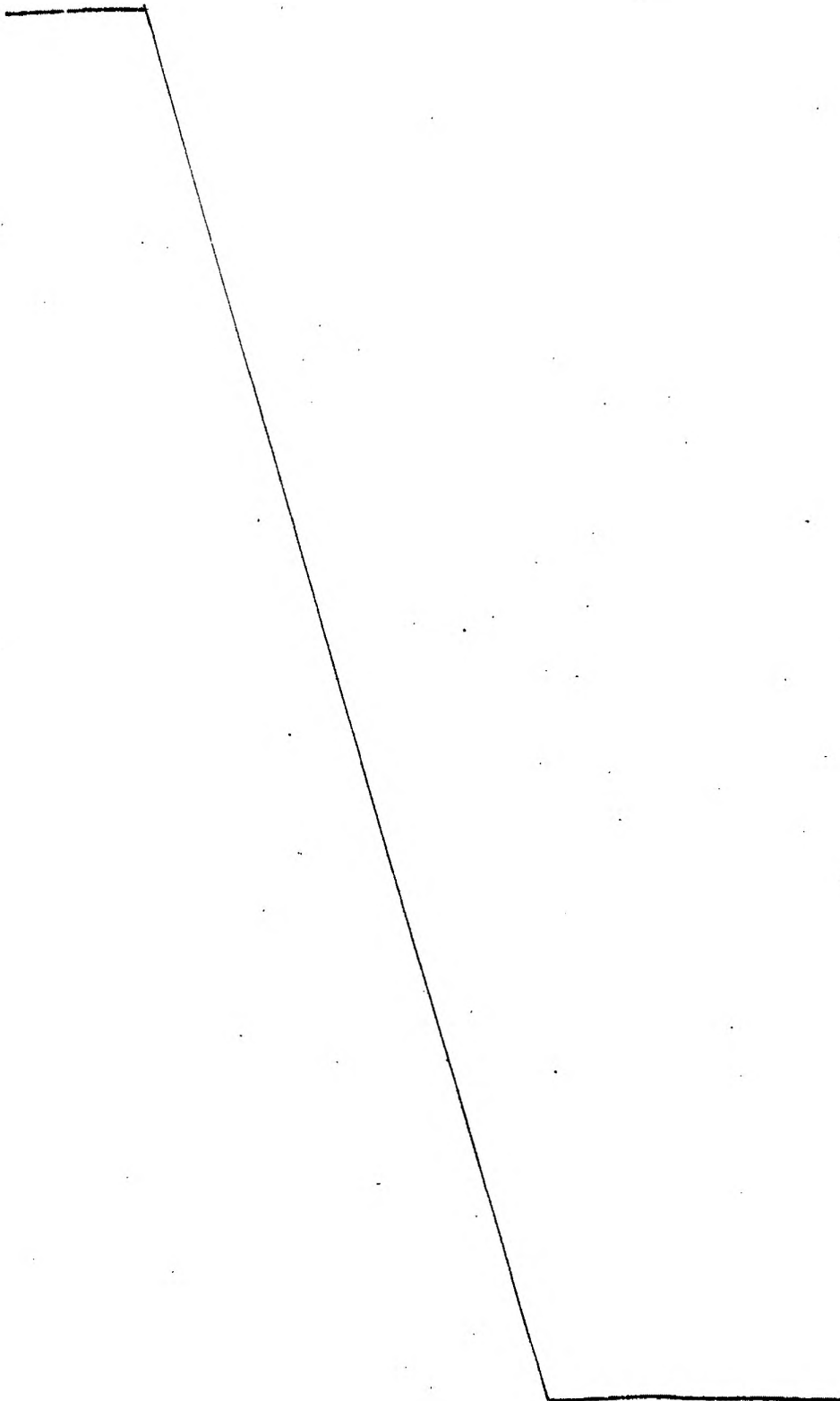


Tabla V

RESINAS SIN RELLENO	EPOXIDICAS <sup>1</sup>	FENOLICAS <sup>1</sup>	POLIESTER <sup>1</sup>	MELAMINA <sup>1</sup>	FTALATO DE DIALILO	RESINA DEL EJEMPLO 7	SILICONA <sup>1</sup>
factor de disipación/60 cps	0.002-0.010	0.06-0.15	0.003-0.028	-----	0.006-0.019	0.002	-----
sistencia al arco/segundos	45-120	Indicios	125	100-145	120-250	128	-----
<u>RESINAS CON RELLENO DE VIDRIO</u>							
factor de disipación/60 cps	0.008-0.03	0.05	0.01-0.04	-----	0.01	0.0001	0.004-0.03
sistencia al arco/segundos	150-300	4-150	60-120	180 <sup>II</sup>	105-125	186.2	150-250

= Resinas del comercio.

22-

14 ABR



276495



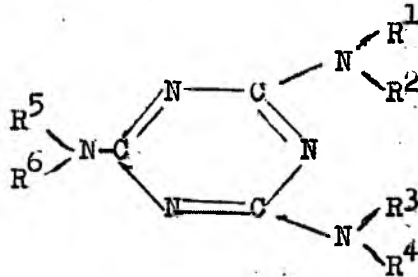
270485

Por sistemas clásicos, pueden mezclarse con los mate-  
 810.- riales resinosos de la presente invención tintes, pigmentos,  
 secantes, agentes de curado, plastificantes, lubricantes  
 para moldes, opacificantes y varias materias de relleno (por  
 ejemplo madera en polvo, fibras de vidrio, asbesto, lana  
 mineral, mica en polvo, cuarzo en polvo, dióxido de titanio,  
 815.- talco, caolín, negro de humo, etc.).

N O T A.

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

820.- 1º.- Un procedimiento para polimerizar un compuesto de  
 la fórmula



825.- donde R1, R2, R3, R4, R5 y R6 están elegidos en el grupo  
 consistente en un radical alquilo que tiene de 1 a 10 áto-  
 mos de carbono inclusive, un radical arilo con 6 a 10 áto-  
 mos de carbono inclusive, un radical alqueno con 2 a 4 áto-  
 mos de carbono inclusive, un radical aralquilo, un radical  
 830.- alcarilo y un radical cicloalquilo y no más de uno de los  
 pares de radicales R1 y R2, R3 y R4, R5 y R6, juntamente  
 con el átomo de nitrógeno que no pertenece al anillo, re-  
 presentan un radical alquilenimino de 6-9 miembros y donde  
 835.- cuando menos tres de los grupos R1 a R6 son radicales alilo,

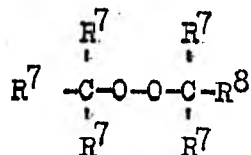


270495

14

caracterizado por comprender el calentamiento de dicho compuesto a una temperatura entre 200° C y 350° C, en presencia de un catalizador de la fórmula

840.-



donde R7 es un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono inclusive y R8 es elegido en el grupo consistente en un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono inclusive, un radical

845.-

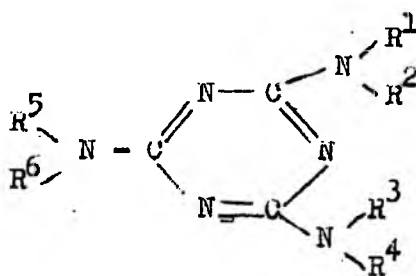


donde m es un íntegro positivo entero de 1 a 4 inclusive, R7 es como se ha definido anteriormente, y en una atmósfera inerte.

850.-

2º.- Procedimiento para polimerizar un compuesto de la fórmula

855.-



donde R1, R2, R3, R4, R5 y R6 son elegidos en el grupo consistente en un radical alquilo con 1 a 10 átomos de carbono inclusive, un radical arilo con 6 a 10 átomos de carbono inclusive, un radical alqueno con 2 a 4 átomos de carbono inclusive, un radical aralquilo, un radical alcarilo y un radical cicloalquilo y no mas de uno de los pares de radicales R1 y R2, R3 y R4, R5 y R6, juntamente con el átomo de ni-

860.-

865.-

trógeno que no pertenece al anillo. representan un radical

276495

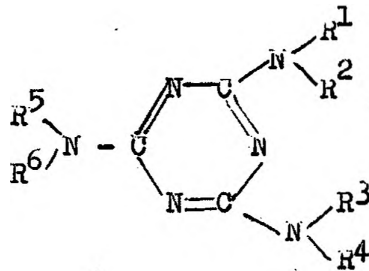
14



870.- alquilenimino de seis a nueve miembros y donde cuando menos tres de los grupos R1 a R6 son radicales alilo, caracterizado por comprender el calentamiento de dicho compuesto a una temperatura entre 70° C y 350° C, en presencia de peróxido de butilo di-terciario y en una atmósfera inerte.

3º.- Procedimiento para polimerizar un compuesto de la fórmula

875.-



880.- donde R1, R2, R3, R4, R5 y R6 son elegidos en el grupo consistente en un radical alquilo con 1 a 10 átomos de carbono inclusive, un radical arilo con 6 a 10 átomos de carbono inclusive, un radical alqueno con 2 a 4 átomos de carbono inclusive, un radical alralquilo, un radical alcarilo y un radical cicloalquilo y no más de uno de los pares de radicales R1 y R2, R3 y R4, R5 y R6, juntamente con el átomo

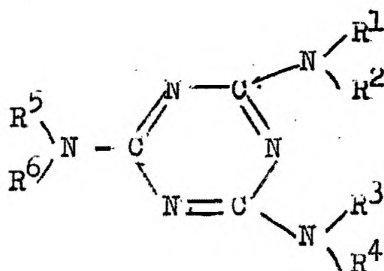
885.- de nitrógeno que no pertenece al anillo, representan un radical alquilenimino de 6 a 9 miembros, y donde cuando menos tres de los grupos R1 a R6 son radicales alilo, caracterizado por comprender el calentamiento de dicho compuesto a una temperatura entre 70° C y 350° C, en presencia de 2,2-

890.- bis(terciariobutilperoxi) n-butano y en una atmósfera inerte.

4º.- Procedimiento para polimerizar un compuesto de la fórmula



276495



- 895.- donde R1, R2, R3, R4, R5 y R6 son elegidos en el grupo consistente en un radical alquilo con 1 a 10 átomos de carbono inclusive, un radical arilo con 6 a 10 átomos de carbono inclusive, un radical alqueno con 2 a 4 átomos de carbono inclusive, un radical aralquilo, un radical alcarilo y un radical cicloalquilo y no más de uno de los pares de radicales R1 y R2, R3 y R4, R5 y R6, juntamente con el átomo de nitrógeno que no pertenece al anillo, representan un radical alquilenimino de 6 a 9 miembros y donde cuando menos tres de los grupos R1 a R6 son radicales alilo, caracterizado por comprender el calentamiento de dicho compuesto a una temperatura entre 70° C y 350° C, en presencia de 2,5-dimetil-2,5-di(terciariobutilperoxi)n-hexano y en una atmósfera inerte.
- 900.-
- 905.-
- 5º.- Procedimiento según el punto 1º, caracterizado por ser hexalil-melamina el compuesto.
- 910.-
- 6º.- Procedimiento según el punto 1º, caracterizado por ser 2,4-bis-dialilamino-6-piperidino s-triacina el compuesto.
- 7º.- Procedimiento según el punto 1º, caracterizado por ser 2,4-bis-dialilamino-6-difenilamino s-triacina el compuesto.
- 915.-
- 8º.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS TERMOESTABLES", todo tal y conforme se describe en la presente Memoria la cual consta de 919 líneas.