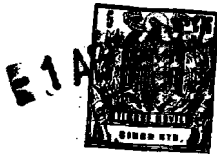


277435



2 AGO. 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 18 de Mayo de 1962, con el Núm. 277.435

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, -- Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MONCÉSTERES"

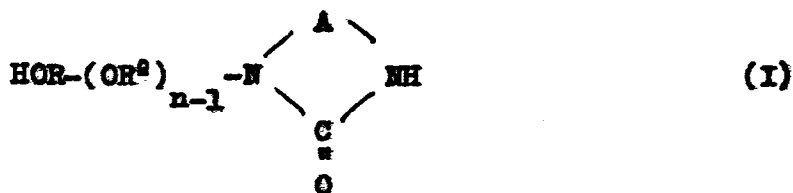
Este invento se refiere a ciertos moncésteres de --
ácidos dicarboxílicos insaturados de N-(hidroxialcohol)-,
o, N-(hidroxialcohol)-1,3-diazolidin-2-onas, a po
límeros de los mismos y a métodos de preparación. El in--
5 vanto se refiere particularmente a nuevos compuestos de --
la clase arriba mencionada que son susceptibles tanto de
polimerización de adición, gracias a su insaturación, co
mo de condensación, gracias a los anillos heterocíclicos
nitrogenados que contienen. Los polímeros obtenidos a par
10 tir de dichos compuestos y los métodos para la preparación



de los compuestos y de los polímeros forman parte también de este invento.

Uno de los objetos principales del presente invento es proporcionar nuevos compuestos que sean capaces de dar reacciones de condensación y de polimerización por adición. El invento proporciona también nuevos polímeros que contienen anillos heterocíclicos, proporcionando en ellos la capacidad de condensación por calor solo e por la aplicación de reactivos externos para formar productos con enlace tridimensional de carácter insoluble e infusible, y proporciona también nuevas composiciones polímeras adaptadas para revestimiento e impregnación, que tienen una adherencia notable para varios sustratos, particularmente metales, vidrio y plásticos.

Así, pues, de acuerdo con el presente invento se proporciona un procedimiento para preparar monoésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados de N-(hidroxialcohol)-o, N-(hidroxioxaalcohol)-1,3-ciclodiazolidin-2-onas, caracterizado porque se hace reaccionar, a una temperatura comprendida entre 42 y 200° C, y en un disolvente inerte, un anhídrido de un ácido dicarboxílico insaturado constituido por ácido maléico, cloromaléico, itacónico, mesacónico e citracónico, con un alcohol de la fórmula



donde R es un grupo alquileno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, de los cuales por lo menos 2 átomos de car



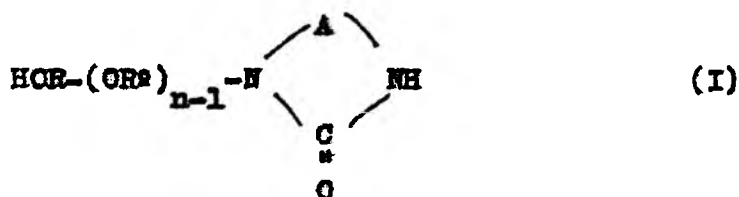
bone se extienden en una cadena entre hetero átomos adjuntos (O o N),

R² es un grupo alquileo que tiene 2 ó 3 átomos de carbono, de los cuales por lo menos 2 átomos de carbono se extienden en una cadena entre hetero átomos adjuntos,

n es un número entero que tiene un valor de 1 a 10, y

A es un grupo alquileo que tiene 2 ó 3 átomos de carbono, y recuperar el monoéster resultante.

El invento proporciona además un procedimiento para preparar polímeros de adición de monoésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados de N-(hidroxialcohol)- o, N-(hidroxioxalcohol)-1,3-ciclodiazolidin-2-onas, caracterizado por polimerizar en presencia de un catalizador de radical libre, un compuesto monómero que contiene por lo menos un grupo etilénicamente insaturado de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C} <$ con un monoéster de ácido dicarboxílico insaturado de un monohidroxialcohol de la fórmula



donde R es un grupo alquileo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono de los cuales por lo menos 2 átomos de carbono se extienden en una cadena entre heteroátomos adjuntos (O o N),

R² es un grupo alquileo que tiene 2 ó 3 átomos de carbono, de los cuales 2 átomos de carbono por lo -



menos se extiendan en una cadena entre heteroátomos
adjuntos,

n es un número entero que tiene un valor de 1 a 10,

y

5

A es un grupo alquileno que tiene 2 ó 3 átomos de -
carbono,

10

estando constituido el ácido dicarboxílico por ácido ma-
léico, fumárico, cloromaléico, itacónico, citracónico, o
mesacónico, o preparar un polímero del anhídrido de uno -
de los ácidos arriba mencionados y de dicho compuesto no-
número conteniendo por lo menos un grupo etilénicamente -
insaturado de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C} <$ y haciendo reaccionar
luego el polímero con un alcohol de fórmula (I).

15

Además, el invento tiene por objeto una modifica-
ción del procedimiento precedente para preparar los polí-
meros, caracterizada por homopolimerizar, en presencia de
un catalizador de radical libre, el monoéster de ácido --
itacónico de un monhidroxialcohol de fórmula (I), o pre-
parar un homopolímero de anhídrido itacónico y hacerlo --
reaccionar luego con un monhidroxialcohol de fórmula (I).

20

25

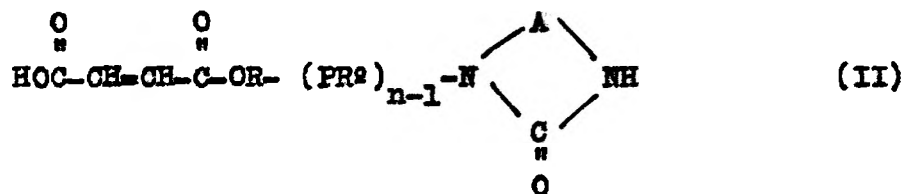
Los nuevos compuestos incluyen monoésteres de los -
ácidos maléico, fumárico, cloromaléico, itacónico, mesacó-
nico, o citracónico con un monhidroxialcohol que puede -
designarse de una manera genérica como una N-(hidroxialco-
hilo)-1,3-diazolidin-2-ona donde el grupo alcohol --
tiene de 2 a 8 átomos de carbono y el grupo hidroxilo es-
tá sobre 1 átomo de carbono del mismo que no está unido -
directamente al átomo de nitrógeno del anillo, o donde el
grupo alcohol está reemplazado por un alcohol interrumpido
por átomos de oxígeno de función éter. El monhidro-

30



xialcohol puede designarse también como una N-(hidroxialcohol)- o una N-(hidroxioxaalcohol)-N,N'-(C₂-C₈)-alquile-
no-urea. Los ésteres preferidos son los del ácido maléico
o fumárico y tienen la fórmula general

5



10

donde R es un grupo alquileno que tiene de 2 a 8 átomos -
de carbono, y preferiblemente 2 ó 3, de los cuales por lo
menos 2 átomos de carbono se extienden en una cadena en--
tre heteroátomos adjuntos (O o N),

15

R es un grupo alquileno que tiene 2 ó 3 átomos de -
carbono, de los cuales por lo menos 2 átomos de carbono -
se extienden en una cadena entre heteroátomos adjuntos,

n es cualquier número entero, que tiene preferible-
mente un valor de 1 a 10, y

20

A es un grupo alquileno que tiene 2 ó 3 átomos de -
carbono, a saber, etileno (-CH₂CH₂-), propileno (-CH-CH
(CH₃)-) y trimetileno (-CH₂CH₂CH₂), que tiene por lo me--
nos 2 átomos de carbono que se extienden entre los átomos
de N adjuntos.

25

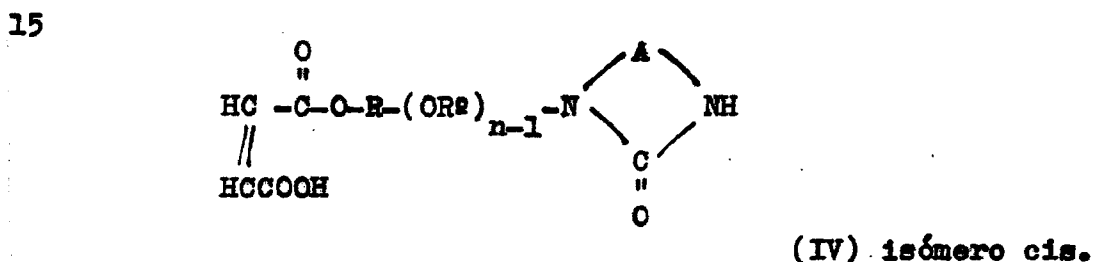
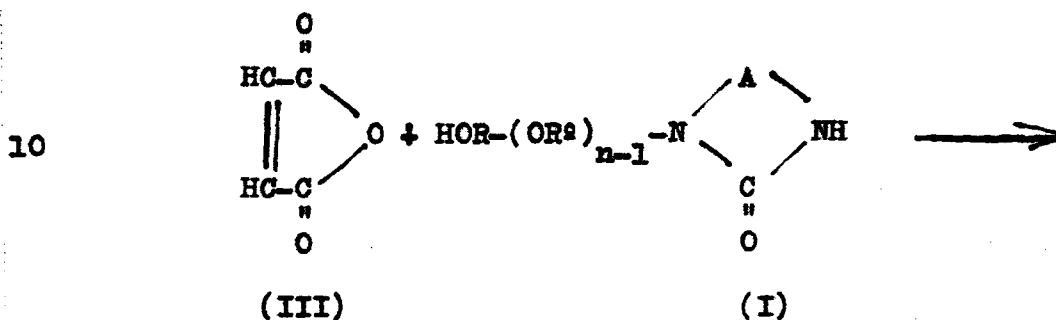
Para obtener los monoésteres pueden seguirse varios
métodos. Los polímeros de los mismos pueden obtenerse co-
mo se explicará más adelante, bien sea por polimerización
de los monómeros o por reacción con polímeros de anhídri-
do maléico, anhídrido itacónico, o anhídrido citracónico.

30

Como se ha indicado arriba, un método preferido pa-
ra producir los monómeros del presente invento consiste -



en hacer reaccionar anhídrido maléico, anhídrido cloroma-
 léico, anhídrido itacónico, anhídrido mesacónico o anhi-
 drido citracónico, con un alcohol de la fórmula (I) dada
 en la ecuación siguiente, donde A, R, R² y n tienen la --
 5 misma significación dada arriba, y se usa anhídrido ma-
 léico (fórmula III) como representativo de los anhídridos:



20 Esta reacción puede efectuarse en un disolvente inerte --
 tal como cloroformo, tetracloruro de carbono, cloruro de
 metileno, tolueno, xilenos, dioxano o tetrahidrofurano.
 Aunque la relación de proporciones del anhídrido al alco-
 hol puede variar mucho, lo más práctico es emplear propor-
 25 ciones aproximadamente equimolares ya que éstas son las --
 proporciones en que reaccionan para formar el monoéster.
 La reacción puede efectuarse a una temperatura de 42-200°
 C. Preferiblemente, la temperatura está comprendida entre
 40° C y 65° C. No se necesita catalizador, pero si se de-
 30 sea, puede añadirse un indicio de un catalizador ácido --



fuerte, tal como ácido para-toluenesulfónico, para acce-
rar la reacción. La reacción es rápida y generalmente con-
viene añadir el alcohol gradualmente sobre una solución o
suspensión del anhídrido en el disolvente inerte. Como es
5 natural, el tiempo necesario para la reacción dependerá de
las cantidades que hayan de reaccionar y de la velocidad
a que se agrega el alcohol. En general, para la mayoría -
de las operaciones prácticas es adecuado un período de 1
a 8 horas. Generalmente, el producto precipita en forma -
10 de un material insoluble, y, en este caso, se filtra, se
lava con el mismo disolvente que se ha usado durante la -
reacción, y, si se desea, puede recristalizarse de solu-
ción en agua caliente o en alcoholes tales como metílico,
etílico, o isopropílico. En lugar de filtrar y lavar, pue-
15 de separarse el disolvente por evaporación, particularmen-
te si el producto no es completamente insoluble en el mis-
mo.

Los alcoholes de fórmula (I) son compuestos conoci-
dos (véase patente americana 2 727 019) que pueden obte-
20 nerse por varios procedimientos. P. ej., se funde urea ca-
lentando con una N-hidroxialcohol-alquilenodiamina, p. ej.,
N- -hidroxi-etil-etilenodiamina. Estos productos pueden -
hacerse reaccionar después con óxido de etileno, óxido de
propileno u óxido de trimetileno para formar los distin-
25 tos tipos de cxaalquileno.

Los monoésteres fumáricos pueden prepararse a par-
tir de los monomaleatos por isomerización, usando calor -
(p. ej., 150°-200° C), luz ultravioleta, una pequeña can-
tidad de yodo, o una combinación de 2 ó 3 de estos agen-
30 tes.



Los monoésteres monómeros obtenidos son generalmen-
te sólidos que tienen puntos de fusión altos. En general
no son fácilmente polimerizables por sí mismos para dar -
homopolímeros, excepto en el caso de los que derivan de -
5 anhídrido itacónico que sí se homopolimerizan. Sin embar-
go, resulta sorprendente que todos los monómeros sean copo-
limerizables con una gran variedad de monómeros vinílicos
y acrílicos que tienen uno o más grupos $\text{CH}_2=\text{C} <$ por cual-
quier sistema iniciador de radical libre. Usando iniciade-
res de radical libre corrientes, incluyendo peróxidos, -
10 persulfatos, y azocompuestos, puede efectuarse la polime-
rización en masa, en solución o en emulsión, o en suspen-
sión. Los pesos moleculares dependen del comonómero en --
gran parte. Se obtienen fácilmente polímeros con pesos mo-
15 leculares de 50.000 a 200.000 por los procedimientos de -
solución, mientras que se pueden obtener pesos moleculares
de hasta varios millones por la polimerización en masa, -
en emulsión y en suspensión.

La polimerización en solución puede efectuarse en -
20 disolventes tales como agua, dimetilformamida u otro de -
los disolventes mencionados arriba en los que son adecua-
damente solubles los compuestos monómeros, p.ej: de fórmu-
la (II), y cualquiera de los comonómeros que puedan em-
plearse. Aunque los compuestos de fórmula (II) tienen en
25 general una solubilidad apreciable en agua, estos compues-
tos, así como los otros comonómeros del presente invento,
sean más o menos solubles en agua, pueden copolimerizarse
con monómeros insolubles en agua por una técnica de emul-
sión en la que los comonómeros y cualquier exceso del com-
30 puesto de fórmula I con relación a la cantidad que se so-

277435



lubia en el agua, se emulsifican por emulsificadores ne-
iónicos, catiónicos o aniónicos o mezclas adecuadas de --
los mismos.

5 La polimerización se efectúa con ayuda de un inicia-
dor de radical libre o catalizador, tal como un cataliza-
dor de peróxido orgánico o inorgánico peroxi-catalizadores,
tal como persulfatos, y los azocatalizadores. Puede usarse
desde 0,1% a 3% o más del iniciador o catalizador, basado
10 en el peso total de los monómeros. Para dar un peso mole-
cular elevado, se prefiere usar de 0,1% a 0,5% del inicia-
dor. Entre los ejemplos de catalizadores de peróxido orgá-
nico que pueden usarse figuran peróxido de benzilo, peró-
xido de acetilo, peróxido de caproilo, perbenzoato de bu-
tyle e hidroperóxido de butilo. Entre los ejemplos de azo-
15 catalizadores figuran azodisobutironitrilo, azodisobuti-
ramida, azodisobutirato de dimetilo, de dietilo o de di-
butilo, azobis (α, γ - dimetilvaleronitrilo), azobis(α -
metilbutironitrilo), azobis(α -metilvaleronitrilo), azo-
bismetilvalerianato de dimetilo o de dietilo, y análogos.

20 Particularmente en el caso de polimerización en --
emulsión, es muy eficaz un sistema redox. En este caso, --
puede usarse un peróxido orgánico o un peróxido inorgáni-
co tal como peróxido de hidrógeno, persulfato amónico, --
persulfato sódico o persulfato potásico en cantidadesaná-
25 logas a las indicadas arriba. El catalizador de peróxido
se acepta eficazmente con un agente reductor, tal como un
sulfite, bisulfite o metabisulfite, o hidrosulfite de me-
tal alcalino, o hidrazina. La acción del sistema redox --
puede controlarse mediante el uso de un agente de transfe-
30 rencia de cadena o regulador, tal como mercaptoetanol u --

277435



5 otro mercaptano. Dicho regulador encuentra aplicación tam-
 bién fuera de los sistemas redox con peróxidos orgánicos
 e inorgánicos y con azo-catalizadores, tal como azodiso-
 butironitrilo, azodisobutiramida, o azodisobutirato de
 dietilo.

10 Cuando se usa una técnica de solución, el producto
 directo de la polimerización es una solución viscosa del
 polímero, o puede suceder que el polímero precipite de la
 solución, según sea el disolvente que se use en cada caso
 particular y según sean los monómeros y sus propiedades.
 Cuando los polímeros precipitan automáticamente a causa -
 de su insolubilidad en la solución, basta con filtrar el
 producto y lavar el polímero para aislarlo. Cuando el pro-
 ducto es una solución viscosa del polímero, puede precipi-
 15 tarse añadiendo un disolvente para el disolvente de poli-
 merización en que es insoluble el polímero, después de lo
 cual la suspensión o papilla puede filtrarse o decantarse
 y lavarse el polímero. O bien, puede destilarse el disol-
 vente dejando el polímero.

20 En el caso de la polimerización en emulsión, pueden
 citarse como ejemplos de emulsificadores no iónicos ade-
 cuados los alcohilfenoxipolietoxietanoles altos en los -
 que el grupo alcohilo tiene de 6 a 18 átomos de carbono,-
 tal como octilo, dodecilo u octadecilo, y puede haber 8 a
 25 50 unidades de oxietileno o más. Ejemplos de emulsificado
 res aniónicos incluyen los sulfatos de alcoholes grasos -
 elevados, tal como laurilsulfato sódico; ejemplos de emul-
 sificadores catiónicos incluyen sales de alcohilpiridinio
 elevadas, tal como cloruro de laurilpiridinio, cloruro de
 30 (octilbencil) trimetilamonio, etc.

277435



Entre los ejemplos de compuestos monoetilénicamente insaturados que pueden copolimerizarse con los compuestos del invento figuran acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácidos acrílico y metacrílico, sus ésteres, amidas y sales, ácido itanónico y sus derivados funcionales, particularmente sus ésteres, anhídrido maléico o ácidos meléico y fumárico y sus ésteres, éteres y ésteres vinílicos, sulfuros de vinilo, estireno y sus homólogos y análogos, especialmente viniltoluenos, y ésteres alílicos de ácidos monocarboxílicos. Son compuestos específicos de vinilideno los acrilatos o metacrilatos o itaconatos de metilo, etilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, octilo, dodecilo, octadecilo, octenilo u oleilo, maleato o fumarato de dimetilo, maleato de dietilo, fumarato de dietilo, citraconate de dietilo, cloromaleato de dietilo, acrilato o metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato o metacrilato de terc-butilaminoetilo, acrilato o metacrilato de dimetilaminopropilo, acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-butylmetacrilamida, hidroxietilvinil éter, octilvinil éter, dodecilvinil éter, ureidoetil vinil éter, ureidoisobutilvinil éter, etilvinil éter, butilvinil éter, sulfuro de butilvinilo, sulfuro de metilvinilo, sulfuro de dodecilvinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo, *o*-metilestireno, *p*-metilestireno, *p*-cloroestireno, vinilnaftaleno, etc. Cuando hay presentes dos o más grupos vinilideno polimerizables por radical libre, - tal como en el divinilbenceno, el trivinilbenceno, el diaacrilato de etileno o el metacrilato de etileno, la bis-- (viniloxietil)urea, o el acrilato o metacrilato de viniloxietilo, resultan interpolímeros insolubles.



Los monoésteres monómeros de anhídrido itacónico —
forman una clase especial de compuestos de este invento ya
que cada uno de ellos puede homopolimerizarse para dar po-
límeros cuyo peso molecular varía desde 10.000 a más —
5 500.000 si se desea. Los homopolímeros derivados de los —
mismos incluyen productos solubles en agua o insolubles —
en agua, según sea el carácter hidrófilo o hidrófobo comu-
nicado por los sustituyentes R, R² y A, produciendo los —
grupos alquileo de cadena larga R los monómeros menos so-
10 lubles. Los homopolímeros acuosolubles son útiles como —
aprestos de urdimbre, resinas resistentes a la humedad pa-
ra el papel espesantes, y floculantes. Sin embargo, los —
copolímeros que contienen aproximadamente de 0,5% a 20% —
en peso o más de los monoésteres de anhídrido itacónico —
15 con varios comonómeros son adecuados para proporcionar ma-
teriales de revestimiento valiosos que pueden estar pig-
mentados o no, y pueden contener o no plastificantes; y,—
en el caso de copolímeros en emulsión, son adecuados para
proporcionar pinturas valiosas con base de agua. Ejemplos
20 de plastificantes que pueden usarse son ftalato de dibuti-
le, ftalato de butilo y benecilo, fosfato de trifenilo, —
adipate de di-n-hexilo, abietate de metilo, etilglicolate
de etilftalilo, fosfato de tributilo, ftalato de di-isooct-
tilo, y mono-ricinoleate de glicerol. Entre los ejemplos
25 de pigmentos figuran negro de humo, dióxido de titanio, —
azul ultramar, cromate de plomo, azules y verdes de ftale-
oimina de cobre, cromate de cinc, óxido de cinc, arcí-
llas, carbonato cálcico, carbonato de plomo, sulfato de -
bario, óxidos de hierro, toluidinas, azul de Prusia, ama-
rillo de cromo, tonos de rojo "para", Rojo Lithol, rojo de
30

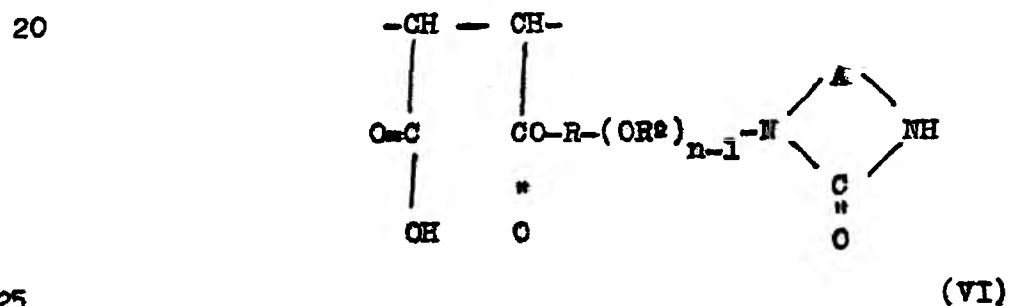
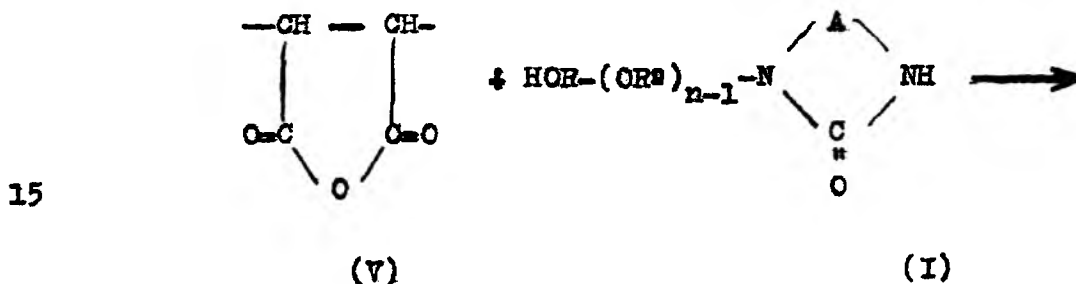
277435



cadmis, y óxido de cromo.

5 Pueden obtenerse copolímeros que contienen unidades de los monoésteres monómeros del presente invento preparando primero un copolímero de uno de los anhídridos antes mencionados, tal como anhídrido maléico, anhídrido itacónico, o anhídrido citracónico, y haciendo reaccionar tales copolímeros con un alcohol de fórmula (I) según se indicó arriba. Esta reacción puede representarse como sigue, usando las unidades copolimeras de anhídrido maléico (fórmula (V)) como representativas de los anhídridos:

10



La proporción empleada del alcohol depende de la cantidad de unidades anhídrido contenidas en el copolímero que se quiere convertir en unidades derivadas del presente invento. La proporción, en los copolímeros, de unidades monoéster de ácido dicarboxílico del presente invento puede

30



5 variar entre 0,1% en peso y 50% en peso del copolímero, -
pero, para la mayoría de las aplicaciones prácticas, los
límites preferidos son entre 0,1% y 20% en peso de las -
mismas. Los copolímeros preferidos contienen de 0,1 a 5%
en peso de las unidades monoéster de ácido dicarboxílico.
Para muchas aplicaciones, se obtienen resultados óptimos
incluso a partir de copolímeros que contienen solamente -
de 0,3 a 1%, aproximadamente, en peso, de las unidades -
del presente invento en el copolímero.

10 Como polímeros conteniendo unidades anhídrido que -
pueden usarse como materiales de partida en esta reacción
con un alcohol de fórmula II, pueden emplearse homopolíme
ros de anhídrido itacónico y copolímeros de los otros an-
hídrido citracónico, con otros monómeros que contengan --
15 por lo menos un grupo monoetilénicamente insaturado de la
fórmula $\text{CH}_2=\text{C} <$. Ejemplos de comonómeros que puede haber
presentes en los copolímeros de los anhídridos incluyen -
estireno, etileno, propileno, isobutileno, butadieno, és-
teres vinílicos de ácidos grasos que tienen de 2 a 18 áto
20 mos de carbono, tal como el acetato de vinilo mismo, cloru
ro de vinilo, cloruro de vinilideno, clorotrifluoroetile
no, tetrafluoroetileno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo,
ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido ita-
cónico, tal como los ésteres con ciclohexanol, alcohol --
25 benílico, fenol, y alcoholes grasos que tienen de 1 a 18
átomos de carbono, incluyendo metanol, etanol, propanol,
isopropanol, n-butanol, octanol, dodecanol, y octadecanol,
acrilamida, metacrilamida, y acrilamidas N-sustituídas, -
tal como N,N-dimetilacrilamida, N,N-dibutil-metacrilamida,
30 N-etil-metacrilamida, viniltoluenos, y α -metilestireno.



Las proporciones de los comonomeros pueden estar comprendidas entre 1 y 99% aproximadamente. La proporción total de unidades anhídrido puede convertirse en el monoéster o puede convertirse así solamente una porción del mismo, dejando unidades anhídrido en el copolímero final conteniendo las unidades monoéster-ácido.

La reacción del polímero que contiene unidad anhídrido puede efectuarse disolviendo el polímero en un disolvente inerte, tal como tolueno, xilenos, trementina, dimetilformamida, y acetamida, y añadiendo luego el alcohol de fórmula (I) mientras se mantiene la temperatura del medio de reacción a unos 40-200° C. En general, se prefieren temperaturas de reacción bajas, para disminuir los cambios de color, así como para evitar reacciones secundarias cuando el copolímero contiene unidades éster o se emplea un disolvente éster como medio de reacción.

Los copolímeros que contienen de 0,1% a 20% en peso de las unidades monoéster de ácido dicarboxílico del presente invento pueden ser de un carácter variable entre cauchoides y sólido rígido y frecuentemente son muy semejantes en las propiedades físicas a los polímeros de los que se obtienen por la reacción de esterificación arriba descrita. Las soluciones de dichos copolímeros tienen esencialmente una viscosidad igual o mayor, para una concentración determinada en un disolvente dado, que las del copolímero inicial de donde se obtienen. Análogamente, la solubilidad depende principalmente del comonomero y en general es muy parecida a la solubilidad de los polímeros iniciales de donde derivan.

Los copolímeros del presente invento son adecuados

277435



para su conversión en el estado insoluble e infusible a través de reacciones de formación de enlace tridimensional efectuadas, bien sea calentando el copolímero solo o bien por reacción con otros reaccionantes, tales como aldehidos y particularmente formaldehído o compuestos revertibles en el mismo. Así, por ejemplo, pueden formarse revestimientos a partir de soluciones de los copolímeros o a partir de dispersiones acuosas de copolímeros en emulsión del presente invento y convertir las películas en un estado insoluble e infusible por calentamiento, por ejemplo, a temperaturas de 110°C a 300°C., o por tratamiento con aldehidos, poliepóxidos, poliisocianatos, e anhídridos de ácidos policarboxílicos. Gracias a la reactividad del anillo heterocíclico contenido en las unidades de los copolímeros del presente invento, pueden obtenerse productos extraordinariamente útiles de carácter termocendurecible usando los copolímeros solos o en mezcla con otros materiales resinosos. Así, por ejemplo, los copolímeros pueden mezclarse con varios aminoplastos o fenólicos, incluyendo condensados de fenol y formaldehído, urea y formaldehído, N,N'-etilenourea y formaldehído, melamina y formaldehído, y sus productos de alcohilación con alcoholes bajos que tengan de 1 a 4 átomos de carbono. Pueden incluirse también en materiales de colada termocendurecibles, tal como con metacrilato de metilo y composiciones de poliéster derivadas de ácidos dicarboxílicos insaturados, tal como ésteres maléicos de etilenoglicol con o sin otros monómeros insaturados, tal como estireno, metacrilato de metilo, etc. Tales materiales son particularmente útiles en la producción de plásticos de poliéster reforzados con fi

277435



bra de vidrio.

5 Los copolímeros del presente invento pueden emplear
se como composiciones de revestimiento, como composicio--
nes de impregnación, como composiciones de moldeo, o como
parte de una composición de colada termoendurecible para
formar objetos moldeados como se ha mencionado arriba.
Las soluciones polímeras preparadas por polimerización en
solución pueden usarse directamente con o sin dilución --
con disolvente adicional para fines de revestimiento o de
10 impregnación. Los polímeros obtenidos por polimerización
en masa o por aislamiento a partir del medio de polimeri-
zación en solución emulsión o suspensión pueden usarse di-
rectamente para extrusión para formar películas que pue--
den ser auto-soportables o pueden aplicarse inmediatamen-
te por extrusión sobre un sustrato que se quiera reve--
15 tir o laminar con las mismas. O también pueden disolverse
dichos polímeros en un disolvente o dispersarse con la --
ayuda de un agente de dispersión en un medio en el que es
insoluble el polímero para aplicación para fines de reveg-
20 timiento e impregnación.

Los copolímeros pueden aplicarse a varios materiales
para revestirlos e impregnarlos, tal como papel, cuero, ma-
dera, vidrio, metales desnudos o con imprimación, inclu--
yendo hierro, acero, metal monel, cobre, aluminio, latón
25 y plomo. Los copolímeros pueden aplicarse como revesti--
mientos sobre varios plásticos, incluyendo copolímeros po-
li-(metil metacrilato) de acetato de vinilo y cloruro de
vinilo, polietileno, poliésteres obtenidos por la conden-
sación de un ácido dicarboxílico alifático o aromático --
30 (tal como ftálico o adípico) con un glicol u otro poliol

277435



tal como etilenglicol, dietilenglicol, trimetiloletano, y glicerina. Los copolímeros son también útiles para el teñido con pigmentos y la estampación de textiles, revestimientos de respaldo de tejidos tal como respaldos de alfombras, como aglutinantes para fibras en telas no tejidas, y para estabilización de la lana. Así, por ejemplo, los copolímeros conteniendo de 5 a 20% en peso de un compuesto monómero del presente invento con acrilato de etilo, acrilato de butilo, o análogo, son útiles para reducir la contracción de la lana. Para este fin, pueden aplicarse en dispersión acuosa de una concentración entre 10 y 30% de manera que se deposite entre 5 y 15% en peso del copolímero sobre el tejido de lana. Después de secar, puede calentarse el tejido tratado a 115 - 176 ° C. durante un período de medio minuto a quince minutos. Los copolímeros que contienen de 1/2 a 5% o incluso hasta 10-20% en peso de unidades derivadas de un monómero del presente invento, son también excelentes aglutinantes para telas no tejidas de todos los tipos de fibras o filamentos naturales o artificiales obtenidas por depositación de aire, cardado o deshilachado de las fibras o filamentos, tales como los de rayón, lana, acetato de celulosa, y otros ésteres y éteres, resinas vínicas, polímeros de acrilonitrilo, poli(etilenglicol tereftalato), vidrio, y otras fibras minerales, etc. Para este fin, pueden usarse de 5 a 150% en peso del aglutinante sobre el peso de la fibra o incluso hasta 400% sobre la misma. El material fibroso tratado tiene que secarse y someterse luego a una cocción, por ejemplo, a 115 - 176° C., durante un período de medio a 30 minutos, para curar el polímero sobre el mismo. Pue-

277435



den prepararse dispersiones acuosas análogas por la copo-
limerización en emulsión de un monómero del presente in-
vento con ésteres acrílicos y especialmente son útiles --
acrilato de butilo o acrilato de etilo, con o sin pigmen-
te, para el revestimiento primario de cuero. A este res-
pecto, el grupo heterocíclico ejerce al parecer alguna ac-
ción de unión química con la estructura del cuero de mane-
ra que proporciona buena adherencia. Los copolímeros con
acrilonitrilo, especialmente los que contienen de 75 a 90%
de acrilonitrilo, con un compuesto monómero del presente
invento proporcionan materiales útiles formadores de fi-
bras y de películas que son adecuados para hilar o colar
para formar fibras y películas que se caracterizan por --
una receptividad mejorada frente a los colorantes. Los co-
polímeros de un compuesto monómero del presente invento -
con ácido acrílico o ácido metacrílico, cuando se inclu-
yen en fundidos o soluciones de polímeros de acrilonitri-
lo conteniendo de 75 a 90% de acrilonitrilo, tal como los
copolímeros del mismo con cloruro de vinilo, acetato de -
vinilo e análogos, sirven para modificar las propiedades
de tinción de las fibras y películas formadas a partir de
los mismos.

En todas las aplicaciones como revestimientos e im-
pregnantes, puede calentarse el copolímero, después de se-
car, a temperaturas de 110-300° C. durante un período de
tiempo tal como de media hora a una hora a la temperatura
inferior hasta unos 30 segundos a cinco minutos a la tem-
peratura superior. Este calentamiento convierte al copolí-
mero en un estado insoluble e infusible, haciendo al re-
vestimiento o impregnante resistentes a los disolventes y

277435



resistentes a la fusión por el calor.

5 Los diversos copolímeros que contienen unidades del presente invento son notables en cuanto a su capacidad para comunicar adherencia frente a varios substratos, incluyendo metales, tanto desnudos como con imprimación, vidrio, plásticos, madera, papel, cuero, y textiles. Tales copolímeros están caracterizados también por propiedades dispersantes notables que favorecen la inclusión de cargas y pigmentos, en cantidades de 0,2 a 15% en peso del copolímero, en las composiciones de revestimiento y moldeo obtenidas con los copolímeros, ya sea en dispersiones acuosas o en medios orgánicos. Los grupos ácidos contenidos en tales copolímeros son también reactivos con epóxidos, isocianatos, y anhídridos de ácido de tal manera que los revestimientos, impregnantes y otras masas formadas obtenidas con tales copolímeros, son adecuados para ser convertidos en estado insoluble e infusible por reacción con poliepóxidos tales como alquileno- o arileno-poliepóxidos, incluyendo alfa-omega-diepoxihexano e isopropiliden-bis-fenil glicidil éter, con poli-isocianatos tal como alfa-omegadi-isocianatohexano, di-isocianatofenilmetano, y tolieno di-isocianato, y anhídridos de ácido tal como anhídrido pirromelítico. Los polímeros conteniendo ácido pueden convertirse en los derivados éster por mezclado con diazometano en frío.

25 Los copolímeros monoéster conteniendo ácido del presente invento son adecuados, gracias a su adherencia notable, para producir excelentes lacas para automóvil, ya sea para uso como imprimaciones o capas de cobertura o para ambas, que se pueden dejar permanecer en estado termo-

7435



plástico o convertirse en estado infusible si se desea. Son también útiles para la producción de esmaltes termoen-
durecibles, tal como esmaltes para refrigeradores, estu-
fas, y otros utensilios domésticos. Para estos fines, son
5 útiles solos o bien pueden mezclarse con resinas poliepó-
xido o resinas aminoplásticas tal como metilolmelaminas
butiladas y poliepóxidos obtenidos a partir de bis-feno-
les tal como Bis-fenol A por reacción con epiclorhidrina.

Una clase preferida de compuestos de este invento -
10 está constituida por los monoésteres derivados de anhídri-
do maléico o itacónico, particularmente maléico, itacóni-
co, cloromaléico y citracónico. Estos compuestos se prepa-
ran fácilmente con elevado rendimiento y pureza a partir
de productos intermedios asequibles en el comercio. Estos
15 compuestos son únicos en cuanto a su combinación de fun-
cionalidades, incluyendo grupos carboxilo, la urea ciclí-
ca y la insaturación. Todos estos grupos están disponi-
bles para reacciones de adición o de condensación contro-
ladas. Aunque estos materiales se convierten fácilmente -
20 en polímeros bajo las condiciones particulares explicadas
en este invento, son estables durante largos períodos de
tiempo incluso cuando se almacenan a temperatura ambiente.
La funcionalidad de estos materiales después de la polime-
rización de adición comunica propiedades adhesivas inespe-
25 radas a los polímeros resultantes. Estos polímeros son --
también fácilmente modificados por reacción posterior de
estos grupos funcionales para dar polímeros injertados, -
en bloque o insolubles, según se indica en la descripción
del invento.

30 Los siguientes ejemplos son ilustrativos del inven-

77435



to y las partes y porcentajes indicados aquí son en peso mientras no se indique otra cosa de modo especial.

Ejemplo 1

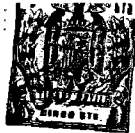
5 Una mezcla de 260,0 gr. (2,0 moles) de N-(β -hidroxi-
xietil)-N,N'-etileno urea, 196,0 gr. (2,0 moles) de anhí-
drido maléico y 300,0 gr. de acetonitrilo recién destila-
do se calienta a reflujo con agitación durante seis horas.
Una parte del acetonitrilo se separa bajo presión reduci-
10 da. El residuo se enfría a 0-5°C. y el producto precipita-
do se purifica por recristalización de metanol dando un -
rendimiento aproximadamente de 32,1% de maleato ácido de
 β -(etileno ureido) etilo, p.f. 120-123°C. El producto -
contiene 12,5 % de nitrógeno con un índice de ácido de --
15 247 de acuerdo con los valores calculados de 12,28% de ni-
trógeno y 245,9 de índice de ácido.

Ejemplo 2

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, empleando
20 cloroformo en lugar de acetonitrilo. El producto precipita-
do se purifica por recristalización de metanol dando un -
rendimiento aproximadamente de 49,2% de maleato ácido de
 β -(etileno ureido) etilo, p.f. 125-127°C. El producto -
contiene 12,3% de nitrógeno con un índice de ácido de 246
25 de acuerdo con los valores calculados de 12,28% de nitró-
geno y 245,9 del índice de ácido.

Ejemplo 3

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, empleando
30 dicloruro de metileno en lugar de acetonitrilo. El produc-



to precipitado bruto se filtra dando un rendimiento aproximadamente de 47,7% de maleato ácido de β - (etilencoureido)etile, p.f. 126-129° C. El producto contiene 12,3% de nitrógeno con un índice de ácido de 246 de acuerdo con el valor calculado en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4

Un fundido agitado de 228,0 gr. (1,0 moles) de maleato ácido de β - (N,N'-etilencoureido) etile conteniendo un cristal de yodo se mantiene a 150° C. durante una hora. Después de enfriar, se lava el material sólido con cloruro de metileno y se recristaliza de metanol dando fumarato ácido de β - (N,N'-etilencoureido) etile. El producto contiene 12,5 % de nitrógeno con un índice de ácido de 246 de acuerdo con los valores calculados de 12,28% de nitrógeno y 245,9 de índice de ácido.

Ejemplo 5

Una solución de 130,0 gr. (1,0 moles) de N-(β -hidroxietil)N,N'-etilencourea y 112,0 gr. (1,0 moles) de anhídrido itacónico en 200 ml. de acetonitrilo seco se calienta a reflujo con agitación durante cinco horas. Se separa la mayor parte del acetonitrilo a presión reducida y el residuo se recristaliza de metanol dando itaconato ácido de β -(N,N'-etilencoureido)etile. El producto contiene 11,8% de nitrógeno con un índice de ácido de 234 de acuerdo con los valores calculados de 11,56% de nitrógeno y 232,0 de índice de ácido.

Ejemplo 6

Se repite el Ejemplo 1, reemplazando el primer reac

277435

F 1 AGO 

do metacrílico, 1,46 gramos de peróxido de benzoilo y —
316,8 gramos de tolueno en el transcurso de una hora sobre
el medio de reacción parcialmente polimerizado mientras —
se mantiene la temperatura de reacción a 100-102° C. La —
5 temperatura se mantiene a 100-102° C. durante cinco horas
y luego se sube a 107-109° C. Al cabo de tres, cuatro y —
media, seis y media, y ocho y media horas, después de —
haberse iniciado la polimerización, se recataliza la reac-
ción respectivamente con porciones de 0,6 gramos, 0,6 gra-
10 mos, 0,3 gramos y 0,3 gramos de peróxido de benzoilo. Al
cabo de un tiempo total de 12 horas, se diluye la resina
con 352,0 gramos de tolueno. La composición copolímera fi-
nal es esencialmente una mezcla de copolímero que tiene —
una composición general de 62,58 % en peso de metacrilato
de metilo, 35,0% de estireno, 2,0 % del derivado de urea
15 y 0,42% de ácido metacrílico en un sistema disolvente que
contiene tolueno y butanol normal en la relación de 85:15.
La viscosidad Gardner-Holdt es Y- a aproximadamente 40% —
de sólidos.

20

Ejemplo 9

Una carga que comprende 166,0 gramos de metacrilato
de metilo, 146,5 gramos de acrilato de etilo, 1,25 gramos
de peróxido de benzoilo y 208,0 gramos de tolueno se aña-
25 de en el transcurso de una hora en una vasija de reacción
de vidrio que contiene 12,5 gramos de maleato ácido de —
 β -(etilenoureido)etilo, 175,0 gramos de estireno y —
125,0 gramos de butanol normal mantenida a 104-105° C. —
per medio de calentamiento externo. La mezcla contenida —
30 en el matraz se agita durante la adición y la reacción —

277435

E 1 A00



5 subsiguiente bajo una atmósfera de nitrógeno. La temperatura se mantiene a 104-105° C. durante dos horas y luego se eleva a 107-108° C. durante las diez horas restantes de polimerización. Al cabo de dos, cuatro y seis horas de haber empezado la polimerización, se recataliza la reacción con porciones de 0,5 gramos de peróxido de benzilo. Al cabo de seis horas, se diluye la mezcla de reacción --
10 con 167,0 gramos de tolueno a lo largo de un período de cuarenta y cinco minutos. El calentamiento continuado durante un total de doce horas completa el ciclo de polimerización. La composición final es esencialmente una mezcla que contiene 33,2 % en peso de metacrilato de metilo, 35,0 % de estireno, 29,3% de acrilato de etilo y 2,5% del derivado de urea en un sistema disolvente que contiene to
15 lueno y butanol normal en la relación de 75:25. La viscosidad Gardner-Holdt es 2-1 a aproximadamente 50% de sólidos.

Ejemplo 10

20 Una carga inicial constituida por 12,0 gramos de maleato ácido de β -(etilenoureido) etilo, 93,0 gramos de metacrilato de metilo, 120,0 gramos de estireno, 0,5 gramos de ácido metacrílico, 0,3 gramos de peróxido de benzilo, 140,0 gramos de butanol normal y 70,4 gramos de to
25 lueno se coloca en una vasija de reacción de vidrio provista con una atmósfera de nitrógeno. La mezcla contenida en la vasija se agita, se calienta a 100-102° C., y se mantiene a esta temperatura durante una hora. Inmediatamente después, se añade una segunda carga constituida por
30 372,4 gramos de metacrilato de metilo, 2,0 gramos de áci-

277435



do metacrílico, 1,2 gramos de peróxido de benzoilo, y --
281,6 gramos de tolueno durante el curso de una hora so--
bre el medio de reacción parcialmente polimerizado mien--
tras se mantiene la temperatura de reacción a 100-102° C.
5 Al final de dos horas y 3/4 se diluye la mezcla con 408,0
gramos de tolueno a lo largo de un período de cuarenta y
cinco minutos. Se mantiene la agitación y el calentamien--
to a 100-102° C. Al cabo de tres horas y cuatro y 1/2 de
hora de haberse iniciado la polimerización, se recataliza
10 la reacción con porciones de 0,6 gramos de peróxido de --
benzoilo. La temperatura se mantiene a 100-102° durante --
cinco horas y luego se eleva a 107-109° C. Después de un
total de doce horas, se diluye la resina con 500,0 gramos
de tolueno. La composición copolímera final es esencial--
15 mente una mezcla que contiene 77,58% en peso de metacri--
late de metilo, 20,0% de estireno, 2,0 % del derivado de --
urea y 0,42% de ácido metacrílico en un sistema disolven--
te que contiene tolueno y butanol normal en la relación --
de 90:10. La viscosidad Gardner-Holdt es G a aproximada--
20 mente 30% de sólidos.

Ejemplo 11

Una carga que comprende 241,0 gramos de metacrilato
de metilo, 100,0 gramos de estireno, 146,0 gramos de acri--
25 late de etilo, 1,25 gramos de peróxido de benzoilo y 243,0
gramos de tolueno se añade durante el curso de dos horas
a una vasija de reacción de vidrio que contiene 12,5 gra--
mos de maleato ácido de β -(etileneureido)etilo, 125,0 --
gramos de butanol, normal y 243,0 gramos de tolueno mante--
nida a 104-105° C. por medio de calentamiento externo. La
30

277435



mezcla contenida en el matraz se agite durante la adición y reacción subsiguiente bajo una atmósfera de nitrógeno. La temperatura se mantiene a 104-105° C. durante dos horas y luego se eleva a 107-108° C. durante las ocho horas restantes de polimerización. Al cabo de dos, cuatro y seis horas de haberse iniciado la polimerización, se recataliza la reacción con porciones de 0,5 gramos de peróxido de benzilo. Al cabo de un total de ocho horas, se diluye la resina con 139,0 gramos de tolueno. La composición copolímera final es esencialmente una mezcla que contiene - 48,2% en peso de metacrilato de metilo, 20,0 % de estireno, 29,3% de acrilato de etilo y 2,5% del derivado de urea en un sistema disolvente que contiene tolueno y butanol normal en la relación de 83:17. La viscosidad Gardner-Holdt es K a aproximadamente 40% de sólidos.

Ejemplo 12

Se repite el procedimiento del Ejemplo 8, poniendo en la carga de monómero inicial 12,0 gr. de fumarato ácido de β -(etilenoureido)etilo en lugar del derivado de urea.

Ejemplo 13

Se repite el procedimiento del Ejemplo 8, poniendo en la carga de monómero inicial 12,0 gr. de itaconato ácido de β -(etilenoureido)etilo en lugar del derivado de urea.

Ejemplo 14

Una carga que comprende 241,0 gramos de metacrilato

7435



de metilo, 100,0 gramos de estireno, 146,0 gramos de acrilato de etilo, 5,37 gramos de anhídrido maléico y 1,25 --
gramos de peróxido de benzoino se añade durante el curso
de dos horas en una vasija de reacción de vidrio que con-
5 tiene 486,0 gramos de tolueno mantenida a reflujo por me-
dio de calentamiento externo. La mezcla contenida en el -
matraz se agita durante la adición y reacción subsiguiente
bajo una atmósfera de nitrógeno. Se continúa el reflujo y,
al cabo de las horas segunda, cuarta y sexta, se recatali-
za la polimerización con porciones de 0,5 gramos de peró-
10 xido de benzoino. Un total de ocho horas completa el ci-
clo de polimerización. Entonces se añaden a la reacción -
7,13 gramos de N-(β -hidroxietil)etilencourea y se conti-
núa el reflujo durante un tiempo adicional de 24 horas.

15 Una dilución con 125,0 gramos de butanol normal y 139,0 -
gramos de tolueno completa el proceso de reacción. La com-
posición copolímera final contiene 48,2 % en peso de metacrilato de metilo, 20,0 % de estireno, 29,3% de acrilato
de etilo y 2,5% del derivado de urea en un sistema disol-
20 vente que contiene tolueno y butanol normal en la rela-
ción de 83:17. La viscosidad Gardner-Holdt es K a aproxi-
madamente 40% de sólidos.

Los métodos de ensayo empleados para determinar du-
reza, resistencia a la gasolina, brillo, manchado por agua,
25 adherencia de cinta, flexibilidad y resistencia al ensu-
ciamiento por alquitrán en los siguientes ejemplos son co-
nocidos en el campo de los revestimientos de lacas para -
automóvil. A continuación se da una breve descripción de
estas pruebas.

30 La dureza se calcula por el tamaño de una impresión



de un diamante sobre la superficie usando un aparato de -
ensayo de dureza Tukon. Cuanto más alto es el valor Knoop,
más duro es el revestimiento. Los revestimientos de lacas
de automóvil son corrientemente del orden de 8 a 10 Knoop.

5 El ablandamiento por la gasolina se determina con -
un líquido compuesto de 80% de di-isobutileno y 20% de to-
lueno (peso %). Se coloca un trozo de paño saturado con -
el líquido en contacto con la superficie revestida y cu-
bierto con un vidrio de reloj. Al cabo de una hora de expo-
10 sición, se quitan el trozo de paño y el vidrio de reloj y
se araña con la uña la superficie de revestimiento para -
ver si se ha producido algún ablandamiento importante. Se
observa si hay vejigas o anillos formados por lavado por
el disolvente. Se determina el brillo por medio de un -
15 Photovol Glossmeter de 60° que mide % de reflectancia.

Las manchas de agua se observan sobre paneles de --
prueba que se han expuesto durante 1000 horas en una cáma-
ra de 100% de humedad relativa a 38° C. Esta observación
se hace después de que el panel ha vuelto a sus condicio-
20 nes ambientes normales. Se observa toda formación de veji-
gas, agrietamientos o cuarteamiento que pueda haber.

El ensayo de adherencia de cinta se realiza marcando
una "X" en un borde del panel de ensayo con una hoja -
de afeitar, pegando una longitud de 2,54 cm. de cinta de
25 celofán Scotch sobre esta área, y quitando la cinta de un
tirón arrancando una longitud de cinta colgante a un ángu-
lo de 15° aproximadamente con la superficie. Se anota --
cualquier separación de revestimiento.

La flexibilidad se considera satisfactoria si el pa-
30 nel revestido puede doblarse 180° alrededor de un mandril



de 0,95 cm. con la cara revestida hacia afuera sin dañar el revestimiento ni soltarlo del panel.

5 El manchado de alquitrán se observa después de contacto durante 24 horas de la superficie de la laca con una masa de "Cut Back n.2". Si el alquitrán puede quitarse por frotamiento con un trape sin que se altere el color de la superficie de laca, se considera que el revestimiento es resistente al manchado.

10 Ejemplo 15

(a) Se muele, por tres pasadas por un molino de 3 - rodillos, una pasta constituida por 45 partes de dióxido de titanio, 10 partes del acetato del éter monoestérico de etilenoglicol, al que se denominará en adelante simplemente "AMEG", y 45 partes de una solución al 30% en un disolvente constituido por una mezcla de tolueno, metiletilcetona, y butanol normal, en una relación de 45:45:10, de un copolímero, que tiene un peso molecular promedio, por viscosimetría, de, aproximadamente, 86.000-90.000 obtenido como en el Ejemplo 8.

25 (b) Se prepara una mezcla para laca mezclando 100 partes de la pasta de pigmento molida con 235 partes de la misma solución copolímera al 30%, 21 partes de bencilftalato de butilo, y 394 partes de una mezcla disolvente que comprende tolueno, acetona, y AMEG en una relación en volumen de 42,5:42,5: 15 (a temperatura ambiente). La composición resultante tiene una relación de pigmento:aglutinante de 30:70, una relación de copolímero:plastificante de 80:20, y un contenido de sólidos de 20% cuando se
30 convierte en un rociado que presenta una viscosidad de -



11,5 segundos en la taza Ford nº 4.

5 (c) Se rocía la laca para formar un espesor de película seca de 0,00635 cm. sobre paneles de acero bonderizados provistos de una imprimación para automóviles de resina poli(vic-epóxido) de óxido de hierro cocida al horno. El revestimiento se seca al aire 15 minutos y luego se seca con tiro forzado en una estufa a 82,2° C. durante 30 - minutos.

10 (d) El revestimiento obtenido tiene un Número de dureza Knoop (KHN) de 9, aproximadamente. Es resistente a - la gasolina, no acusa manchas de agua, y es resistente al ensuciamiento por alquitrán. Presenta buena adherencia. No se separa nada de revestimiento en los ensayos de adherencia de cinta. Tiene buena flexibilidad. Posee buen brillo incluso cuando se determina sobre el revestimiento -
15 sin pulimentar.

Ejemplo 16

20 Se repite el Ejemplo 1 a excepción de que se usa el copolímero del Ejemplo 9. Se obtuvieron resultados análogos.

Ejemplo 17

25 Se repite el Ejemplo 15 con un copolímero del Ejemplo 10. Se obtiene buen brillo en revestimientos sin pulimentar junto con resistencia al manchado por alquitrán, - gasolina y manchado por agua. Los revestimientos tenían - buena adherencia y flexibilidad.

Ejemplo 18

30 Se repite el Ejemplo 15 con resultados comparables



en calidad en cuanto a dureza, brillo, adherencia, y resistencia al manchado por alquitrán, gasolina y manchado por agua, cuando el copolímero se reemplaza por el copolímero del Ejemplo 11.

5

Ejemplo 19

Se repite el Ejemplo 15 usando el copolímero del — Ejemplo 12. Se obtienen resultados análogos.

10

Ejemplo 20

Se obtienen revestimientos que tienen buen brillo — incluso cuando están sin pulimentar, por el procedimiento del Ejemplo 1 pero usando el copolímero del Ejemplo 13, — aplicándose, sin embargo, el revestimiento como recubrimiento superior sobre una capa de fondo de una resina de epoxi-éter-hidroxi esterificada con 4,46% de ácido fosfórico (Ejemplo 3 de la patente americana 2.887.404).

15

Ejemplo 21

Se repite el Ejemplo 15 con resultados comparativamente buenos en cuanto a dureza, brillo, adherencia, y resistencia al manchado por alquitrán, gasolina y manchado por agua cuando el copolímero se reemplaza por el copolímero del Ejemplo 14.

20

25

La presente solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 25 de Mayo de 1961, bajo el número — 112.507, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

277435



alcohol reaccionan en proporciones aproximadamente equimoleculares.

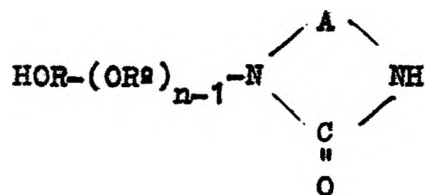
3.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que la reacción se efectúa en presencia de un catalizador ácido fuerte.

4.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la reacción se realiza añadiendo gradualmente dicho alcohol a una solución o suspensión de dicho anhídrido en el disolvente inerte.

5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la reacción se realiza a una temperatura comprendida en el margen de 40° C y 65° C.

6.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 5, caracterizado por el hecho de que la reacción se realiza durante un período de 1 a 8 horas.

7.- Un procedimiento para preparar polímeros de adición de monoésteres de ácido dicarboxílico no saturado de N-(hidroxialcohol)- o N-(hidroxioxaalcohol)-1,3-ciclodiazolidin-2-onas, caracterizado porque se polimeriza en presencia de un catalizador de radicales libres, un compuesto monómero que contiene por lo menos un grupo etilénicamente insaturado de la fórmula $CH_2=C <$ con un monoéster de ácido dicarboxílico no saturado de un alcohol monohidroxilado de la fórmula



...I

277435



5 en la cual R es un grupo alcohileno que tiene de 2 a 8 --
átomos de carbono, de los cuales por lo menos 2 átomos de
carbono se extienden en una cadena entre átomos adyacen--
tes (O o N), R² es un grupo alcohileno que tiene 2 ó 3 --
10 átomos de carbono, de los cuales por lo menos 2 átomos de
carbono se extienden en una cadena entre heteroátomos ad-
yacentes, n es un entero que tiene un valor de 1 a 10, y
A es un grupo alcohileno que tiene 2 ó 3 átomos de carbo-
no, consistiendo el ácido dicarboxílico en ácido maléico,
15 fumárico, cloromaléico, itacónico, citracónico o mesacóni-
co, o se prepara un polímero del anhídrido de uno de los
ácidos anteriormente mencionados y de dicho compuesto mo-
nómero que contiene por lo menos un grupo etilénicamente
insaturado de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C} <$ y, a continuación, se -
15 hace reaccionar el polímero con un alcohol de la fórmula
I.

20 8.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 7, ca-
racterizado por el hecho de que la polimerización se efec-
túa por medio de una técnica en masa en solución, en emul-
sión o en suspensión.

25 9.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 7 u
8, caracterizado por el hecho de que el catalizador de ra-
dicales libres consiste en un catalizador peróxido orgáni-
co o inorgánico, peroxi, o azo, y se utiliza en una canti-
dad de 0,1% a 3% en peso basado en el peso total de los -
monómeros.

30 10.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 7 u
8, caracterizado por el hecho de que cuando la polimeriza-
ción se efectúa por medio de una técnica en emulsión, se
utiliza un sistema catalítico redox.

277435



5 11.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 7, ca-
racterizado porque se homopolimeriza, en presencia de un
catalizador de radicales libres, el monoéster del ácido
itaconico de un alcohol monohidroxilado de la fórmula I,-
o se prepara un homopolímero de anhídrido itacónico y, a
continuación, se le hace reaccionar con un alcohol monohi-
droxilado de la fórmula I.

12.- Un procedimiento para preparar monoésteres.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antece-
de y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 AGO 1962

Alberto de Elzaburu
Por Poderes

277435