

30 ABR. 1965

312430
P.- 28.968

D 44.322 IVa/39c



30 ABR 1965

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT
VORMALS ROESSLER y W.C. HERAEUS GESELLSCHAFT MIT
BESCHRÄNKTER HAFTUNG, entidades alemanas, establecidas
en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt/Main y Hanau/Main,
respectivamente, ambas en la República Federal Alemana,
por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE COMPUESTOS
DE VINILO POLIMERIZABLES"

Es conocido el llevar a cabo la polimerización
o la copolimerización de compuestos de vinilo, por ejem-
plo, ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico,
y de poliésteres no saturados, en presencia de aire, oxí-
5 geno y/o compuestos peroxídicos, empleando para ello even-
tualmente temperaturas elevadas. Es asimismo conocido el
utilizar para estas polimerizaciones aceleradores, además
de los catalizadores. Son conocidos para estos fines, por



ejemplo, aminas terciarias, compuestos que contienen un átomo lábil de halógeno, tales como sales de los hidrácidos, clorhidratos de aminas terciarias, cloruros de compuestos onio, por ejemplo, compuestos cuaternarios de amonio, cloruros de ésteres y similares. Además han sido aplicados ya para los mismos fines compuestos orgánicos de azufre, tales como α -aminosulfonas, α -oxisulfonas, mercaptanos, ácidos sulfínicos y sus sales, etc.

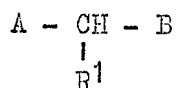
Es conocido además, el emplear para el endurecimiento de masas de resinas de poliésteres no saturados, en calidad de catalizadores, fenilacetaldehído y/o sus derivados sustituidos en el núcleo bencénico. Para los mismos fines se han usado ya también fenilacetaldehídos α -monosustituidos, bien sea por sí solos, o eventualmente en combinación con otros catalizadores, así como ésteres del ácido α -iminobutírico.

Con ayuda de estos sistemas iniciadores de la polimerización, se pueden conseguir resultados técnicamente interesantes. Ahora bien, en algunos casos tiene una importancia desfavorable un cambio ulterior de color.

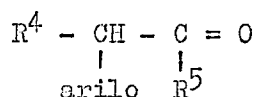
Se ha descubierto ahora, que es posible polimerizar compuestos de vinilo polimerizables, preferentemente ésteres del ácido acrílico y, en especial, del ácido metacrílico, solos o en mezcla, con preferencia en presencia de sus polimerizados, y poliésteres no saturados, preferiblemente en presencia de monómeros que pueden iniciar la polimerización, en presencia de oxígeno o de aire y/o preferentemente en presencia de peróxidos orgánicos, eventualmente en presencia de aceleradores, si se polimeriza en presencia de al menos un compuesto correspondiente a



la fórmula general



- 5 En esta fórmula son A y B iguales o distintos, y representan los grupos $\begin{array}{c} -C = S \\ | \\ R^4 \end{array}$, o preferentemente $\begin{array}{c} -C = O \\ | \\ R^4 \end{array}$, $-C \equiv N$, $\begin{array}{c} -C = NR^3 \\ | \\ R^2 \end{array}$, o sus formas tautómeras, siendo R¹, R² y R³ radicales iguales o distintos y significando hidrógeno, eventualmente radicales sustituidos de alcoholo, arilo, hidroxilo, cicloalcoholo, aralcoholo, alcoholarilo, alcoxi, ariloxi, aciloxi, amino, amino N-sustituído, alcoholmercapto o arilmercapto. R⁴ tiene, a excepción del hidrógeno, el mismo significado que los radicales R¹, R² y R³. Los radicales R¹, R², R³ y R⁴ pueden también estar cerrados de dos en dos o varios a la vez, formando uno o más anillos que, eventualmente, están sustituidos y, eventualmente, también pueden contener átomos heterogéneos y grupos carbonílos, exceptuándose el éster del ácido β -iminobutírico y compuestos de la fórmula general
- 10
- 15
- 20



- 25 en la que R⁴ es un grupo C≡N- o -COOR, y R⁵ hidrógeno, o un grupo -COR, alcoholo o arilo.

Con preferencia se emplean compuestos, en los que los radicales R¹, R², R³ y R⁴, tienen el significado siguiente:

- 30 R¹ y R⁴, hidrógeno, eventualmente radicales sus



tituados de alcoholo, arilo, cicloalcoholo, aralcoholo, alcoholarilo, alcoxi, ariloxi, aciloxi, amino, amino H-sustituados, alcoholmercapto o arilmercapto;

5 R^2 , hidrógeno, eventualmente grupos sustituidos de alcoholo, arilo, cicloalcoholo, aralcoholo o alcoholarilo;

R^3 , radicales hidroxii, alcoxi, ariloxi, amino y amino H-monosustituidos o disustituidos.

10 Como provocador de la polimerización actúa en los compuestos más arriba definidos, el agrupamiento $-\overset{R^1}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H}-$, que está por ambos lados ligado directamente con funciones bivalentes o trivalentes de oxígeno, azufre o nitrógeno.

15 El procedimiento conforme al invento puede ser aplicado, tanto para la polimerización en emulsión o solución, como también preferentemente para la polimerización en sustancia o masa. De manera ventajosa repercute en este procedimiento, la estabilidad de los productos obtenidos contra la influencia del agua y cambios ulteriores de color.

20 Ejemplos para las clases de compuestos citadas, son los β -cetonitrilos de cadena abierta o cíclicos, β -cetoésteres de cadena abierta y cíclicos, 1,3-dicetonas de cadena abierta y cíclicas, α, α -dinitrilos y, en especial, representantes de la serie de ácidos barbitúricos.

25 Entre todos los compuestos que pueden ser considerados, se da la preferencia a los representantes de la serie de ácidos barbitúricos y entre éstos, a su vez, a los acilonitrilos.

30 Entre éstos se prefieren generalmente aquellos en que R^1 no significa un átomo de hidrógeno, sino uno de

312430



los otros grupos citados, Se trata especialmente de los ácidos barbitúricos alcohol-sustituídos en la posición 5 y que, debido a su buena solubilidad en agua y/o en disolventes orgánicos, deben ser hechos resaltar.

5 En casos aislados, se puede mejorar la solubilidad de las sustancias citadas, mediante la adición, por ejemplo, de dioxano o de dimetilformamida. Gracias a la buena solubilidad, se dispone de una mayor gama de posibilidades de variación en el empleo de los catalizadores.

10 Ejemplos para los representantes de las sustancias conforme al invento, en las que los radicales R^1 , R^2 , R^3 y R^4 están cerrados formando uno o más anillos, son la α -ciano-ciclohexanona, el ciclohexil-espiro-ciclohexanodiona-(3,5) y la dimedona, así como la metileno-bis-
15 -dimedona como representante de las formas tautómeras de los compuestos conforme a la fórmula general.

Entre los sustituyentes indicados en la fórmula general, deben hacerse resaltar a este respecto, a la vez que los radicales alifáticos, los representantes inferiores de estos grupos (1 a 7 átomos de C).

20 Se recomienda no elegir sustituyentes que puedan actuar como inhibidores de la polimerización.

Los catalizadores de acuerdo con el invento, pueden ser empleados en las cantidades que se quiera. El
25 límite superior está determinado, en primer término, por razones de economía. Así, por ejemplo, se pueden utilizar, sin más ni más, cantidades de 10%. En general, no obstante, se trabaja con cantidades de aproximadamente 0,05 a alrededor de 6% en peso, preferentemente de aproxi-
30 madamente 0,5 a alrededor de 3 % en peso, con relación al

312430



monómero.

5 Con objeto de acortar los tiempos de polimeri-
zación, se recomienda utilizar adicionalmente, junto a
las sustancias conforme al invento, y de la manera en sí
conocida, otros aceleradores. Especialmente se trata a
este particular de compuestos que contengan halógeno en-
lazado ionogénicamente, o bien que formen fácilmente iones
de halógeno, preferentemente iones de cloro. Además se
pueden emplear de manera ventajosa para los mismos fines,
10 los denominados pseudo-halogenuros, entre los que figuran
los sulfocianuros, los cianuros y las azidas. Asimismo re-
sulta especialmente ventajoso el empleo al mismo tiempo
de compuestos de metales pesados, preferentemente de com-
puestos de cobre. Especialmente ventajosa es la combina-
15 ción de los halogenuros con los metales pesados.

 Otros aceleradores en sí conocidos, que pueden
estar presentes en la mezcla de la polimerización, son
compuestos orgánicos del azufre, tales como α -aminosulfo-
nas y α -oxisulfonas y mercaptanos, así como preferente-
20 mente alcoholes, en especial los primarios y secundarios
monovalentes.

 Todos los otros aceleradores citados, pueden
ser empleados en las cantidades en sí conocidas.

25 El procedimiento conforme al invento puede ser
puesto fundamentalmente en práctica, con buen éxito, en
presencia de oxígeno o de aire. En muchos casos, especial-
mente cuando se trata de mantener condiciones uniformes,
se prefiere trabajar en presencia de peróxidos, en sí co-
nocidos para estos fines. Se trata aquí especialmente de
30 los diacilperóxidos y de los hidroperóxidos. No obstante,



se da la preferencia a los acilalcohilperóxidos, por ejemplo, al perbenzoato de butilo terciario.

5 Ejemplos de monómeros o co-monómeros que pueden ser polimerizados dentro del marco del presente invento, son en especial el éster metílico del ácido metacrílico, el acrilonitrilo, el estireno, el acetato de vinilo, etc. Para la puesta en práctica del procedimiento, se puede partir también, de la manera en sí conocida, del sistema de polvo/líquido.

10 Es ventajoso partir de mezclas que contengan un polimerizado de los monómeros citados, disuelto total o parcialmente en un monómero. Las materias polímeras pueden contener también, eventualmente, enlaces polimerizables no saturados, tal como es el caso, por ejemplo, en los poliésteres no saturados.

Ahora bien, preferentemente se parte de mezclas con consistencia de jarabe, tales que contienen el polimerizado en forma de un prepolimerizado obtenido mediante polimerización parcial, de la manera en sí conocida.

20 La polimerización puede realizarse en presencia de materias de carga, colorantes, pigmentos y agentes reforzadores, en sí conocidos, así como en presencia de estabilizadores tales como la hidroquinona.

25 El procedimiento conforme al invento puede ser aplicado, por ejemplo, en la fabricación o la utilización de placas planas u onduladas, eventualmente reforzadas, así como en masas de carga, de colada, de relleno o de recubrimiento, o bien en masas adhesivas.

30 El procedimiento de acuerdo con el invento puede ser aplicado con éxito especial también en el campo de



la medicina humana y veterinaria, así como en el campo de la medicina y de la técnica dental, por ejemplo, en la utilización de masas para el moldeo, masas modelables y masas de relleno, en la fabricación de prótesis, inclusiones y fijaciones, así como en la fabricación de útiles y aparatos en la ortopedia, la cirugía y la ortopedia mandibular.

Ejemplo 1º:

2 c.c. de ester metílico puro del ácido metacrílico (desestabilizado) se mezclan con 20 mg de catalizador, 12 g de γ -acetilacetato de cobre en 0,1 c.c. de metanol, y 2 mg de clorhidrato de dibutilamina, asimismo en 0,1 c.c. de metanol. La polimerización se lleva a cabo a 25° C o a 35° C o a 60° C. Al cabo de 30 minutos se precipita el polímero en metanol/agua (3:1), se filtra, se seca y se pesa.

Las materias utilizadas, y los resultados obtenidos, se reseñan en la tabla siguiente:

Catalizador	25° C	35° C	60° C
α -benzoil-acetonitrilo	2,8 %		
α -benzoil-propionitrilo	13,2 %		
α -benzoil-butironitrilo	10,4 %		
α -benzoil-valeronitrilo	10,9 %		
α -acetil-propionitrilo	14,6 %		
α -propionil-propionitrilo	11,7 %		
α -ciano-ciclohexanona	12,6 %		
α -ciano-ciclopentanona	15,8 %		
Dimedona		3,2 %	
Ciclohexil-espiro-ciclohexanodiona-(3,5)			4,4 %

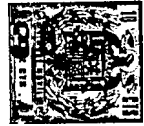
312430



(Continuación)

	Catalizador	25°C	35°C	60°C
	2-metildimedona	16,7 %		
	Acido barbitúrico			13,6 %
5	Acido 1-metil-barbitúrico			16,2 %
	Acido 1,3-dimetil-barbitúrico		5,6 %	
	Acido 1,3-difenil-barbitúrico			15,7 %
	Acido 5-isopropil-barbitúrico	14,5 %		
	Acido 5-ciclohexil-barbitúrico	11,4 %		
10	Acido 1,5, dimetil-barbitúrico	22,6 %		
	Acido 1,3,5,-trimetil-barbitúrico	27,0 %		
	Acido 1,3-dimetil-5-etil-barbitúrico	26,6 %		
15	Acido 1,3-dimetil-5-fenil-barbitúrico	10,4 %		
	Acido 1,3-dimetil-5-isopropil-barbitúrico	15,5 %		
	Acido 1,3-dimetil-5-sec-butil-barbitúrico	15,3 %		
20	Acido 1,3-dimetil-5-n-butil-barbitúrico	24,7 %		
	Acido 1,3-dimetil-5-ciclopentil-barbitúrico	21,2 %		
25	Acido 1,3-dimetil-5-isobutil-barbitúrico	27,5 %		
	Ester etílico del ácido ciclo-pentanon-5-carboxílico	7,0 %		
	α-benzoil-iso-valeronitrilo	7,4 %		
30	Ester etílico del ácido α-ciano-acético			6 %

312430



(Continuación)

	Catalizador	25°C	35°C	60°C
	Ester etílico del ácido α -ciano-			
	-propiónico			3 %
5	Ester etílico del ácido α -ciano-			
	-caprónico			1,5 %
	Cianoacetamida			5 %
	N,N-dimetil-cianoacetamida			3 %
	Malodinitrilo	7,0 %		
10	Butil-malodinitrilo			9 %
	3-metilpentanodiona-(2,4)			11,5 %
	3-butil-pentanodiona-(2,4)			9,8 %
	2-acetil-ciclohexanona			8 %
	1-ciclohexil-espiro-4-metil-			
15	ciclohexanodiona-(3,5)	17,3 %		

Ejemplo 2º:

Se prepara una solución a partir de 52 c.c. de éster me-
20 tílico del ácido metacrílico (desestabilizado), 1,5 mg de
hidroquinona, 4 mg de acetilacetato de cobre y 1 c.c.
de metanol. Se agrega una pequeña cantidad de clorhidrato
dibutilamínico y se filtra la solución saturada con ello.

1,8 c.c. de esta solución se mezclan con 3 g
25 de éster metílico del ácido metacrílico poliméricos (en
forma de perlas) y con 1 % (30 mg) de catalizador, deter-
minándose el tiempo necesario hasta alcanzar la temperatu-
ra máxima (min/temp.)

Las sustancias empleadas y los resultados obte-
30 nidos, se reseñan en la tabla siguiente:



Catalizador	Temp. de partida 25°C
α -benzoil-propionitrilo	10'/85º
α -benzoil-butironitrilo	11'/78º
5 α -benzoil-valeronitrilo	10'/83º
α -acetil-propionitrilo	10'/82º
α -propionil-propionitrilo	10'/85º
α -ciano-ciclohexanona	7'/92º
α -ciano-ciclopentanona	7'/90º
10 Acido 1,5-dimetil-barbitúrico	6'/90º
Acido 1,3,5-trimetil-barbitúrico	6'/90º
Acido 1,3-dimetil-5-isopropil-barbitúrico	8,5'/92º
Acido 1,3-dimetil-5-isobutil-barbitúrico	6,5'/90º
Acido 1,3-dimetil-5-fenil-barbitúrico	8,5'/92º

15 Ejemplo 3º:

Se procede de la manera descrita en el Ejemplo 1º, pero en lugar de éster metílico del ácido metacrílico, se emplea nitrilo del ácido acrílico. Al cabo de un tiempo de polimerización de 30 minutos a 25°C y empleando ácido 1,3,5-trimetil-barbitúrico como catalizador, se obtienen 26,2 % de polimerizado.

20 Ejemplo 4º:

25 Se repite el Ejemplo 1º a una temperatura de 25°C, empleando como catalizador ácido 1,3,5-trimetil-barbitúrico en cantidades alternativas de 1,88, 18 y 54 mg. Se obtienen 11,5%, 27,0% y 36,2% de polimerizado.

Ejemplo 5º:

30 Se procede de la manera descrita en el Ejemplo



1º, polimerizando a 25°C. En lugar del clorhidrato, no obstante, se emplea un pseudo-halogenuro.

Los resultados se recopilan en la tabla siguiente:

Catalizador	Pseudo-halogenuro	Polimerizado
Acido 1,3,5-trimetil-barbitúrico	SCN ⁻	15,5 %
α -benzoil-propionitrilo	CN ⁻	11,4 %
Acido 1,3,5-trimetil-barbitúrico	CN ⁻	17,9 %

10

Ejemplo 6º:

Se repitió el Ejemplo 1º empleando ácido 1,3,5-trimetil-barbitúrico o bien α -benzoil-propionitrilo. Adicionalmente se emplea a la vez 1 % de un peróxido. Se polimeriza a 25°C. El peróxido empleado en cada caso, así como la cantidad de polimerizado obtenida al cabo de 30 minutos, han sido recopilados en la tabla siguiente:

312430

Acido 1,3,5-trimetil-barbitúrico sin adición alguna	27,0 %
" " " + perhidrol	32,3 %
" " " + hidropéroxido de t-butilo	35,3 %
" " " + peróxido de p,p'-diclorodibenzofilo	27,0 %
α -benzoil-propionitrilo sin adición alguna	13,2 %
+ perhidrol	12,6 %
+ hidropéroxido de t-butilo	14,6 %

312430





Ejemplo 7º:

5 Se procede de la manera descrita en el Ejemplo 1º, pero empleando una mezcla de partida que consiste en éster metílico del ácido metacrílico y nitrilo del ácido acrílico, en una proporción volumétrica de 2 : 1. Se poli
meriza a 25º C durante 30 minutos, en presencia de 1 % de ácido 1,3,5-trimetil-barbitúrico. Se obtienen 35,4% de po
limerizado.

10 Ejemplo 8º:

Se procede de la manera descrita en el Ejemplo 1º, pero empleando 1 % de ácido 1,3,5-trimetil-barbitúrico y 1 % de α -benzoil-propionitrilo. Se polimeriza duran
te 30 minutos a 25º C, y se obtienen 28 % de polimerizado.

15 Ejemplo 9º:

Se procede de la manera descrita en el Ejemplo 2º, pero empleando adicionalmente 1 % de peróxido de p,p'-dicloro-dibenzoílo. Con una temperatura de partida
de 25º C, se alcanza al cabo de 5 minutos una temperatura máxima de 96º C.

Ejemplo 10º:

25 Se repite el Ejemplo 9º, pero empleando una mezcla consistente en éster metílico del ácido metacrílico y nitrilo del ácido acrílico. Al cabo de 6 minutos se alcan
za una temperatura máxima de 107º C.

Ejemplo 11º:

30 Se repite el Ejemplo 10º, agregando 1 % de peró



xido de p,p'dicloro-dibenzoilo. Al cabo de 4,5 minutos se alcanza la temperatura máxima de 112,5°C.

Ejemplo 12º:

5 A 10 g de resina colada de poliester "Palatal
p7" (marca registrada de la casa BASF), se le agregan 0,5
% de ácido 1,3,5-trimetil-barbitúrico, mezclándose bien.
Al cabo de 2 horas a 22°C está la mezcla gelificada; en
el transcurso de la noche se ha seguido endureciendo la
10 masa, convirtiéndose en un producto de forma sólida, trans-
parente e incoloro.

Ejemplo 13º:

15 Se procede de la manera descrita en el Ejemplo
12º. Adicionalmente se agregan 0,5 % de clorhidrato de
feniletildibutilamina y 10 ppm de Cu^{++} (como naftenato).
La mezcla está gelificada ya al cabo de 15 minutos, endu-
reciéndose en el transcurso de la noche hasta llegar a
convertirse en un producto de forma sólida, transparente
20 e incoloro.

Ejemplo 14º:

25 Se procede de la manera descrita en el Ejemplo
13º. Adicionalmente se agregan 2 % de una pasta de peróxi-
do de lauroílo al 50% (en adipato de dioctilo). La mezcla
está gelificada al cabo de 3 minutos y después de 5 minu-
tos se ha endurecido totalmente bajo fuerte calentamiento.

Ejemplo 15º:

30 A 15 ml de metacrilato metílico monómero, sin

312430



establizar, se agregan 1,0% de ácido 1,3,5-trimetil-barbúrico, 0,2% de clorhidrato de feniletildibutilamina y 10 ppm de Cu^{++} (como naftenato), agitándose durante breve tiempo para que se consiga la solución. Mediante medición del índice de refracción n_D^{20} , se sigue de cerca el curso de la polimerización.

	Tiempo transcurrido después de la adición de todas las sustancias	Índice de refracción n_D^{20}
	inmediatamente	1,415
10	al cabo de 25 minutos	1,425
	al cabo de 33 minutos	1,428
	al cabo de 54 minutos	1,432
	al cabo de 105 minutos	1,436
	al cabo de 135 minutos	1,439
15	al cabo de 175 minutos	1,447 jarabe muy viscoso
	al cabo de 185 minutos	gelificado
	al cabo de 190 minutos	duro, transparente, tonalidad ligeramente amarillenta

20

Ejemplo 16º:

Se procede de la manera descrita en el Ejemplo 15º. Adicionalmente se agrega 1,0% de peróxido de lauroílo puro.

	Tiempo transcurrido después de la adición de todas las sustancias	Índice de refracción n_D^{20}
	al cabo de 20 minutos	1,4357
	al cabo de 27 minutos	1,4528 jarabe muy viscoso
30	al cabo de 32 minutos	sólido

312430

30



Ejemplo 17º:

Se procede de la manera descrita en el Ejemplo 16º. Como comparación, se trabaja sin ácido trimetil-barbitúrico. La mezcla, una vez agregadas todas las sustancias, es de color amarillo-verdoso y al cabo de 3 días no muestra todavía ninguna otra modificación de la viscosidad.

Ejemplo 18º:

Se procede de la manera descrita en el Ejemplo 16º. Ahora bien, las diversas sustancias se agregan en las cantidades siguientes:

- 0,5 % de ácido 1,3,5-trimetil-barbitúrico
- 0,1 % de clorhidrato de fenilacetoetildibutilamina
- 2,0 ppm de Cu⁺⁺
- 0,5 % de peróxido de laurilo

	Tiempo transcurrido después de la adición de todas las sustancias	²⁰ n _D	Temperatura en la mezcla °C
	al cabo de 2 minutos	-	30
20	al cabo de 5 minutos	-	33
	al cabo de 10 minutos	-	32,5
	al cabo de 36 minutos	-	29
	al cabo de 52 minutos	1,4399	28,5
	al cabo de 60 minutos	-	29,5
25	al cabo de 75 minutos	1,4462	31,5
	al cabo de 80 minutos	-	34,0
	al cabo de 85 minutos	1,4492 (jarabe muy viscoso)	40
	al cabo de 87 minutos	-	66
30	al cabo de 88 minutos	sólido, polimerizado transparente, prácticamente incoloro.	80

512530

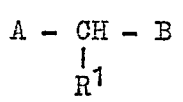


La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 2 de Mayo de 1.964, bajo el número D. 44322 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

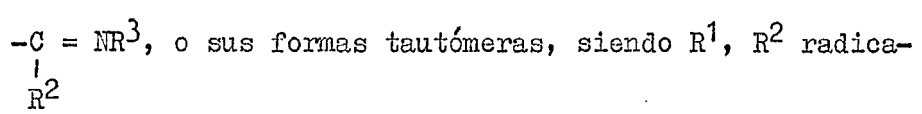
N O T A

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

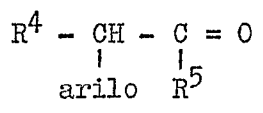
- 1.) Un procedimiento para la polimerización de compuestos de vinilo polimerizables, preferentemente ésteres del ácido acrílico y, en especial, del ácido metacrílico, individualmente o mezclados, preferiblemente en presencia de sus polimerizados, y de poliésteres no saturados, preferentemente en presencia de monómeros que pueden iniciar la copolimerización, en presencia de oxígeno o aire y/o preferentemente en presencia de peróxidos orgánicos, eventualmente en presencia de aceleradores, caracterizado porque se polimeriza en presencia de por lo menos un compuesto correspondiente a la fórmula general



siendo en esta fórmula A y B iguales o distintos, y significando los grupos $-\underset{\substack{| \\ R^4}}{C} = S$ o preferiblemente $-\underset{\substack{| \\ R^4}}{C} = O$, $-\underset{\substack{| \\ R^4}}{C} \equiv N$,



les iguales o distintos, significando hidrógeno, eventual-
 mente radicales sustituidos de alcoholo, arilo, hidroxio,
 5 cicloalcoholo, aralcoholo, alcoholarilo, alcoxi, ariloxi,
 aciloxi, amino, amino N-sustituidos, alcoholmercapto o
 arilmercapto, mientras que R⁴ tiene la misma significa-
 ción que los radicales R¹, R² y R³, a excepción de hidró-
 geno; los radicales R¹, R², R³ y R⁴, pueden estar cerra-
 10 dos de dos en dos o varios conjuntamente, para formar un
 anillo o anillos que eventualmente están sustituidos y
 que eventualmente pueden contener también átomos heterogé-
 neos, en especial átomos de nitrógeno y/o grupos carboní-
 licos, estando exceptuados el éster del ácido β-aminobu-
 15 térico y compuestos de la fórmula general

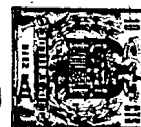


en la que R⁴ es un grupo C=N- ó -COOR, y R⁵ hidrógeno, o
 20 bien un grupo -COR-, alcoholo o arilo.

2.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
 cación 1, caracterizado por emplearse acilnitrilo y/o re-
 presentantes de la serie de ácidos barbitúricos, preferen-
 25 temente sustituidos en la posición 5.

3.) Un procedimiento de acuerdo con las reivin-
 dicaciones 1 ó 2, caracterizado por emplearse los compues-
 tos en cantidades de aproximadamente 0,05 a alrededor de
 6 % en peso, preferentemente de aproximadamente 0,5 a al-
 30 rededor de 3 % en peso.

4.) Un procedimiento de acuerdo con las reivin-



dicaciones 1 a 3, caracterizado por utilizarse adicionalmente, de la manera en sí conocida, un compuesto que contiene halógeno enlazado ionogénicamente o que forma fácilmente iones de halógeno, y/o denominados pseudo-halogenuros y/o preferentemente un compuesto de metales pesados, en especial un compuesto de cobre.

5.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse adicionalmente, del modo en sí conocido, un compuesto orgánico de azufre, en especial una α -aminosulfona, una α -oxisulfona o un mercaptano, o bien preferiblemente un alcohol.

6.) Un procedimiento para la polimerización de compuestos de vinilo polimerizables.

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

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

Madrid,

30 ABR. 1965

P. A.

Alberto de Ezaburg
Por Poder.

312430