

MINISTERIO DE INDUSTRIA
SECRETARÍA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES	NÚMERO 445.958	(51) A1
	FECHA DE CONSTITUCIÓN 11-3-76	

PATENTE DE INVENCION

(50) PRIORIDADES (51) NÚMERO P 25 10 730.6	(52) FECHA 12 Marzo 1975	(53) PAÍS ALEMANIA
--	-----------------------------	-----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS AUTORETICULABLES

(71) SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

28 ENE. 1977

(72) INVENTOR (ES)
Dieter Arlt.
Josef Bremen

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

POOR
QUALITY

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de productos de polimerización, de policondensación y de poliadición autoreticulables por reacción de alcoxiacetonitrilcarbonatos con polímeros, que contienen átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff en presencia de sales alcalinas de ácidos carboxílicos orgánicos.

Ya es conocido que se pueden obtener productos de polimerización, de policondensación y de poliadición de alto peso molecular, autoreticulables, si productos de polimerización, de policondensación y de poliadición con un peso molecular superior a 600, que contienen átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff en la molécula se hacen reaccionar con alcoximetilisocianatos (véase la publicación alemana DAS 1 244 410).

En la reacción con alcoximetilisocianatos se presentan, sin embargo, ciertas dificultades. Por una parte, son inestables y tienden fácilmente a la di- o trimerización; por otra parte, son muy tóxicos y los elementos técnicamente utilizables poseen un fuerte efecto lacrimógeno. El almacenamiento y la manipulación de estas sustancias, por lo tanto, sólo es posible manteniendo ciertas medidas de precaución. Además, la obtención de los alcoximetilisocianatos a partir de los α -halogenoalquiléteres y cianato sódico, tal y como se describe en la publicación alemana DAS 1 205 087, solamente es posible bajo mantenimiento de unas medidas de seguridad extraordinariamente costosas debido a las propiedades fisiológicas (cancerogenicidad) de los α -halogenoalquiléteres.

Por la patente US 3 531 425 es asimismo conocido el hacer reaccionar nitrilcarbonatos cíclicos (compuestos

de 1,3,4-dioxazolona-2 sustituidos en la posición 5 por un resto hidrocarburo) con compuestos que contienen como mínimo un átomo de hidrógeno activo según Zerewitinoff en presencia de bases fuertes con un valor pK_a superior a 8 a los correspondientes hidroxamatos, que, a su vez, a temperaturas entre 30 y 170°C se transforman en presencia de las bases anteriormente indicadas en uretanos bajo disociación de dióxido de carbono. Lo desventajoso en este procedimiento es que los productos finales están fuertemente coloreados, por lo que no entran en consideración para numerosas aplicaciones, por ejemplo, para la obtención de lacas estables a la luz. Otra desventaja consiste en que está impedida la formación de productos finales de alto peso molecular (véase patente US 3 652 507, columna 13, líneas 34 a 43). Otra ventaja más es la disociación incompleta de dióxido de carbono y, con ello, la formación incompleta de los poliuretanos.

La patente US 3 652 507 se refiere asimismo a la reacción de nitrilcarbonatos cíclicos con compuestos que poseen átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff a poliuretanos, pero en presencia de una combinación de catalizadores especiales, solubles en la mezcla de reacción, donde un compuesto de metal contiene un metal de los grupos 3 a 5 del sistema periódico de los elementos y un metal de los grupos I, II u VIII (grupo hierro). Con este procedimiento se ha de evitar la formación de hidroxamatos como productos intermedios. La reacción a los poliuretanos se ha de realizar a temperaturas entre 40 a 150°C. Una desventaja de este procedimiento consiste en que se han de emplear combinaciones de catalizador de obtención relativamente di-

fácil, que se han de fabricar mediante un proceso independiente y costoso. Además, se ha demostrado que para una reacción total se han de emplear, como mínimo, parcialmente temperaturas superiores a 120°C, de manera que las combinaciones de catalizador no se pueden emplear para la obtención de poliuretanos sin reticular, pero que autoreticulan a partir de 120°C, tal como, por ejemplo, los productos de la presente invención.

Por la patente US 3 702 320 se conoce el hacer reaccionar nitrilcarbonatos cíclicos con mono- o polioles, y esto a temperaturas de 120 - 150°C en presencia de un compuesto metálico del aluminio, estaño, titanio, en presencia de compuestos de metales de los grupos I, II y VIII (grupo hierro) o de un compuesto de metal del hierro o del cinc bajo ausencia de compuestos de los metales del III. a V. grupo del sistema periódico. También este procedimiento es inadecuado para la obtención de uretanos sin reticular, que autoreticulan a partir de unos 120°C.

La publicación alemana DOS 2 338 843 indica la reacción de nitrilcarbonatos cíclicos con compuestos activos según Zerewitinoff en presencia de compuestos de flúor inorgánicos u orgánicos a -10°C y 150°C, entre otros, a poliuretanos. Se ha demostrado, sin embargo, que los compuestos de flúor inorgánicos son parcialmente insolubles en la mezcla de reacción y conducen a enturbiamientos en el producto final o bien que los compuestos de flúor, también a temperaturas de reacción de 100°C, después de 8 horas producen la reacción deseada sólo en aproximadamente un 50 %.

Finalmente, por el Journal Organic Chemistry, Vol. 39, No. 16 (1974), W.J. Kauffmann, se conoce la obten-

ción de metoxiacetonitrilcarbonato, un compuesto que, entre otros, también sirve como producto de partida para el procedimiento de la presente solicitud.

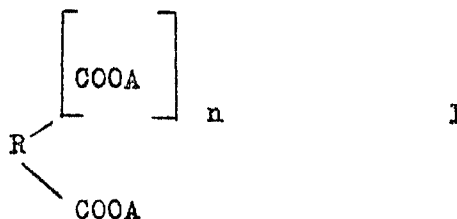
5 El cometido de la presente invención es la obtención a través de grupos de N-alcoximetilo de productos de polimerización, de policondensación y de poliadición autoreticulables por reacción de alcoxiacetonitrilcarbonatos con productos de polimerización, policondensación y de poliadición, que contienen en la molécula átomos de hidrógeno 10 no activos según Zerewitinoff y presentan pesos moleculares superiores a 600. Los productos finales autoreticulables deberán estar sin reticular, ser estables al almacenamiento y prácticamente incoloros. La obtención de tales productos se puede realizar en principio según el procedimiento de la 15 patente alemana 1 244 410 anteriormente señalada. Este procedimiento, sin embargo, no puede entrar casi en consideración debido a las incompatibilidades fisiológicas de los alcoximetilisocianatos, especialmente en su obtención, y debido a la inestabilidad de los alcoximetilisocianatos. 20 Asimismo tampoco son adecuados los procedimientos de las patentes US y de las publicaciones alemanas DOS arriba mencionadas, ya que los catalizadores allí empleados para una reacción total exigen unas temperaturas de reacción que se encuentra en o por encima de las temperaturas de reticulación de los productos a obtener según la presente invención 25 o bien porque los productos finales están muy coloreados o turbios y parcialmente los catalizadores son de difícil obtención. Se trata, por lo tanto, de hallar nuevos catalizadores, que sean de fácil obtención y que a temperaturas inferiores a 110°C garanticen una reacción total de los reac- 30

tantes a productos finales sin reticular, pero autoreticulables y sólidos a la luz.

El cometido se solucionó empleando como catalizadores sales alcalinas de ácidos carboxílicos mono- o polivalentes, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de polímeros estables al almacenamiento, autoreticulables, conteniendo grupos N-alcoximetilo, solubles en disolventes orgánicos, por reacción de 5-alcoximetil-1,3,4-dioxazolonas-2 (= alcoxiacetonitril-carbonatos cíclicos) con productos de polimerización, de policondensación o de poliadición, que tienen un peso molecular medio superior a 600 y en promedio más de un átomo de hidrógeno activo según Zerewitinoff en la molécula, a temperaturas entre 50°C y 110°C bajo una disociación de dióxido de carbono prácticamente completa de las 5-alcoximetil-1,3,4-dioxazolonas-2 en sustancia o en un disolvente orgánico en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador, caracterizado porque como catalizador se emplea como mínimo una sal alcalina de ácidos carboxílicos.

Las sales alcalinas de los ácidos carboxílicos pueden corresponder a la fórmula I



donde R significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado,

5 saturado o insaturado, alifático, con 1 a 22 átomos de carbono, o un resto hidrocarburo cicloalifático, saturado pero monocolefínicamente insaturado, insustituído, o sustituido por C₁-C₄-alquilo o por restos fenilo, con 5 a 20 átomos de carbono, o un resto hidrocarburo aralifático, saturado o insaturado, con 7-8 átomos de carbono, o un resto hidrocarburo aromático insustituído, o sustituido por C₁-C₄-alquilo, con 6 a 10 átomos de carbono y A significa sodio, potasio, rubidinio o cesio, y n representa los números 0 ó 1.

10 Preferentemente se emplean las sales alcalinas de fórmula I, donde A significa sodio y R representa un resto hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 2 a 12 átomos de carbono, especialmente un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado, alifático, 15 con 2 a 6 átomos de carbono. n es preferentemente 0. En detalle, sean mencionados como ejemplo las sales alcalinas basadas en los siguientes ácidos carboxílicos:

20 Acido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valerianico, ácido isovalerianico, ácido metiletilacético, ácido pivalínico, ácido caprónico, ácido oenántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido caprínico, ácido undecílico, ácido laurínico, ácido tridecílico, ácido miristínico, ácido pentadecílico, ácido palmitínico, ácido margarínico, ácido estearínico, ácido nonodecílico, 25 ácido araquínico, ácido eicosánico, ácido behénico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido angelicáico, ácido tiglinico, ácido citronélico, ácido undecilénico, ácido oléico, ácido elaidínico, ácido erucáico, ácido brasidínico, ácido ciclopentacarboxílico, 30 ácido ciclohexancarboxílico, ácidos metilciclohexan

carboxílicos, ácidos terc.butilciclohexancarboxílicos, ácidos ciclohexancarboxílicos, ácidos metilciclohexancarboxílicos, ácidos terc.butilciclohexancarboxílicos, ácido abietínico, ácido fenilacético, ácido fenilpropiónico, 5 ácido succínico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido aceláico, ácido sebácico, ácido eicosandicarboxílico, ácido maléico, ácido citracóico, ácido itacóico, ácidos ciclopentandicarboxílicos, ácidos ciclohexandicarboxílicos, tales como ácidos hexahidroftálicos, ácidos metilhexahidroftálicos, 10 ácidos terc.butilhexahidroftálicos, ácido benzóico, ácido 2-metil-, 3-metil-, 4-metil- y 4-terc.butilbenzóico, preferentemente ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valeriánico, ácido isovaleriánico, ácido metil-etilacético, ácido pivalínico, ácidos hexahidroftálicos, 15 ácido 4-terc.butilbenzóico.

El procedimiento según la presente invención suministra con ayuda de los catalizadores sencillos y de fácil obtención en rendimiento prácticamente cuantitativo los 20 polímeros que contienen grupos N-alcoximetilo, que son autoreticulables, solubles en disolventes orgánicos y ampliamente estables al almacenamiento. Es sorprendente que los catalizadores a emplear según la presente invención ya a temperaturas inferiores a 110°C permitan una transformación completa de los productos de adición de los polímeros que 25 contienen átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff y alcoxiacetonitrilcarbonatos cíclicos en polímeros que contienen grupos N-alcoximetílicos bajo disociación de dióxido de carbono y, de esta manera, permitan la obtención de productos conteniendo grupos N-alcoximetílicos autoreticulables, 30 pero aún sin reticular, pues bajo las mismas condiciones de

reacción los catalizadores conocidos suministran productos o bien incompletamente reaccionados y/o muy coloreados o reticulados. Asimismo es de gran ventaja que los productos finales obtenidos según el procedimiento de la presente invención no posean ningún índice de color peor que los polímeros de partida, que contienen los átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff.

Como productos de partida son adecuados para el procedimiento de la presente invención todas las clases de productos de polimerización, de policondensación y de poliadición de alto peso molecular conocidas, siempre que en promedio esté contenido en la molécula más de un átomo de hidrógeno activo según Zerewitinoff. Tienen preferencia los productos de polimerización, de policondensación y de poliadición conteniendo grupos hidroxilo, especialmente los copolímeros conteniendo grupos hidroxilo y los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo.

Productos de policondensación y de poliadición adecuados son, en primer lugar, los poliésteres, poliéteres, politioéteres, poliacetales, poliamidas, resinas de poliepóxido con grupos hidroxilo en la molécula, las resinas de fenol-formaldehído, los aminoplastos y sus productos de modificación con alcoholes polifuncionales, las resinas de anilina-formaldehído, poliazometinas, poliuretanos, poliúreas y politioúreas, polisulfónamidas, derivados de la melamina y derivados de la celulosa.

En la relación a continuación se mencionan algunos ejemplos especiales:

Poliésteres de ácidos policarboxílicos, tales como ácido adípico, ácido succínico, ácido maléico, ácido ftálico,

ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetracloroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico y los polialcoholes, tales como etilenglicol, butandioles, hexandioles, 2,2-dimetilpropanediol-1,3, dietilenglicol, di- β -hidroxietilbutandiol, tripropilenglicol, xililenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, manita y sus productos de hidroxialquilación; los poliésteres de ácidos hidroxipivalínico, ácido tioglicólico, ácido ω -hidroxidecánico, caprolactona y los dicetenos; los poliésteres de los ácidos dicarboxílicos arriba mencionados y los polifenoles, tales como hidroquinona, 4,4'-dihidroxi-bifenilo o bis(4-hidroxifenil)-sulfona; los poliésteres modificados con ácidos grasos ("alquidos oléicos") así como los poliésteres saturados o insaturados de origen natural, sus productos de disociación o productos de reesterificación con polioles, tales como aceite de ricino, aceite de talio, aceite de soja, aceite de linaza; los poliésteres del ácido carbónico, que se obtienen de hidroquinona, difenilolpropano, p-xililenglicol, etilenglicol, butandiol o hexandiol-1,6 y otros dioles por reacciones de condensación usuales, por ejemplo, con fosgeno o carbonato dietílico o bien difenílico, o de carbonatos cíclicos, tales como carbonato glicólico o carbonato de vinilideno, obtenidos por polimerización en forma conocida; los poliésteres del ácido silícico, por ejemplo, de dimetildiclorosilano y alcoholes polifuncionales o fenoles de la clase arriba mencionada; los poliésteres de los ácidos fosfónicos, por ejemplo, del ácido metano-, etano-, β -cloroetano-, benceno- o estirenofosfónico, o bien sus cloruros o ésteres, y los polialcoholes o polifenoles de la clase arriba mencionada; los poliésteres del ácido fosfórico

de ácido fosfórico, éster de ácido fosfórico, amidas de éster de ácido fosfórico o cloruros de éster de ácido fosfórico y polialcoholes, poliéteralcoholes y polifenoles: los poliésteres del ácido fosfórico, por ejemplo, de poliésteres del ácido fosfórico por oxidación o por oxidación o por reacción de ésteres de ácidos fosfóricos con polialcoholes o polifenoles; poliésteres del ácido bórico; los polisiloxanos, tal y como se obtienen, por ejemplo, por hidrólisis de dialquildiclorosilanos con agua y ulterior tratamiento con polialcoholes o los productos que se obtienen por adición de dihidruros de polisiloxano a olefinas, tales como alcohol alílico o ácido acrílico.

Los poliésteres de óxidos etilénicos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido 2,3-butilénico, epiclohidrina y el bis-(2,3-apoxipropiléter) del difenilolpropano, de óxido trimetilénico, 3,3-bis(clorometil)-oxaciclobutano o tetrahidrofurano, de hexandiol, pentametilenglicol, decametilenglicol así como de fenoles hidroxialquilados, tales como, por ejemplo, O,O-di(β -hidroxietil)-resorcina; poliéter-politioéteres, especialmente de tiodiglicol, poliésteres básicos, por ejemplo, de di-(β -hidroxipropil)-metilamina, di-(β -hidroxietil)-ciclohexilamina, di-(β -hidroxietil)-anilina y di-(β -hidroxietil)-m-toluidina; politicéteres, por ejemplo, los productos de reacción conocidos como tioplastos de compuestos de dihalógeno alifáticos, tales como 1,2-dicloroetano, bis-(2-cloroetil)-éteres o bis-(2-cloroetil)-formal, que contienen grupos mercaptano, así como sus productos de oxalquilación. Las poliaminas, por ejemplo, polietileniminas, sus productos de cianetilación e hidroxialquilación, especialmente los productos de reac-

ción de polialquilenpoliaminas con epíclorohidrina, además los productos de hidrogenación de poliaminas cianetiladas de alto peso molecular y polialcoholes, así como poliéter-alcoholes o poliésteres.

5 Los poliacetales de formaldehído y dioles, tales como butandiol, hexandiol; los polioximetilenos, por ejemplo, los copolímeros de formaldehído o trioxano con 1,3-dioxolano, 1,3-oxotiolano u óxido etilénico; los poliacetales de origen natural, tales como azúcar de caña, azúcar invertosa, fécula, dextrana, celulosa y sus productos de alquilación, acilación, reesterificación y disociación; los
10 poliacetales espirocíclicos de pentaeritrita y glioxal; los polimercaptales, especialmente aquéllos de formaldehído y 1,4-tetrametilendimercaptano ó 1,6-hexametilendimercaptano; las poliamidas de diaminas, tales como diaminodifenilmetano
15 y -propano, m-xililendiamina, etilendiamina, tetrametilendiamina o hexametilendiamina y los ácidos policarboxílicos de la clase mencionada más arriba (en los poliésteres), los ácidos grasos dímeros así como los ácidos minerales del tipo del ácido fosfórico, ácido fosforoso y de los ácidos fosfónicos; los polipéptidos de los aminoácidos naturales o
20 sintéticos, tales como glicina, alanina, ácido 4-aminobutírico, ácido 6-aminocapróico, ó ácido 17-amino-heptadecánico; las poliamidas de lactamas, especialmente de 6-caprolactama; además, los polipéptidos de origen natural y sus productos
25 de disociación, por ejemplo, gelatina o caseína; además también las polimidas que contienen grupos amino en posición final, tal como, por ejemplo, polidibenzimidazoles y polimidas de anhídrido de ácido piromelítico y diaminas, así como
30 los conocidos productos de modificación de cloruros de poli-

5 fósforonitrilo con poliaminas, alcoholes amínicos o polialcoholes; además también las poliésteramidas de los ácidos policarboxílicos mencionados, polialcoholes y poliaminas o de ácidos policarboxílicos y aminoalcoholes, tales como etanolamina, 4-aminobutanol-1, 6-aminohexanol-1, dietanolamina o aminofenoles.

Además, también los productos de condensación conocidos como polihidrazidas de ácidos dicarboxílicos e hidrazina, las metileno-poliamidas de dinitriles y formaldehído así como las polisulfónamidas, por ejemplo, de cloruro de ácido n-hexan-1,6-bis-sulfónico o cloruro de ácido m-benceno-bis-sulfónico y 1,6-hexametilendiamina; las poliazometinas, por ejemplo, de tereftaldialdehído y etilendiamina, hexametilendiamina, tetracloro-p-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifeniléteres ó 4,4'-diaminodifenilmetano; las resinas de poliepóxido, por ejemplo, las resinas de alto peso molecular que llevan grupos hidroxilo secundarios, a base del bis-(2,3-epoxipropil)-éter de 1,4-butandiol o difenilolpropano, del bis-(2,3-epoxipropil)-N,N'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano y sus productos de modificación con poliisocianatos, ácidos carboxílicos insaturados, ácidos de resinas naturales o resinas con fenol-, melamina- y úrea-formaldehído; las resinas de fenol-formaldehído, por ejemplo, aquéllas que se obtienen según los métodos usuales, especialmente en presencia de formaldehído en exceso de fenol, creosoles, xilenoles, resorcina o difenilolalcanos por condensación ácida o alcalina, y sus productos de cianetilación e hidrogenación; las resinas de aminoplasto, por ejemplo, a base de úrea, tióúrea, melamina, diciandiamida, diamida de ácido adípico, hexametilendiúrea, etilenúrea, acetilenúrea o m-ben-

cenodisulfónamida y sus productos de modificación con polioles; además, resinas de anilina-formaldehído y resinas cetónicas, por ejemplo, los productos de condensación de ciclohexanona y formaldehído, melamina; poliúreas, por ejemplo, de hexametilendiamina o bis-(γ -aminopropil)-éter por condensación de dióxido de carbono, úrea o difenilcarbonato, de 1,10-decanmetilendiamina por condensación con 1,6-hexametilén-bis-etiluretano o por poliadición de diaminas, tal como 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilo, 1,8-octametilendiamina, sodio de ácido 2,6-diaminotolueno-4-sulfónico con poliisocianatos, tales como 1,6-hexametilendiisocianato, 2,4-toluilendiisocianato ó 4,4'-diisocianatodifenilmetano; politioúreas, por ejemplo, de hexametilendiamina o p-xililendiamina por condensación con sulfuro de carbono o ésteres de ácido tritocarbónico o por poliadición de diaminas a diaceites de mostaza, por ejemplo, aceite de hexametilendimostaza; poliuretanos, por ejemplo, de mono- o polialcoholes de bajo peso molecular, tal como etilenglicol, propilenglicol, butandiol, hexandiol, dietilenglicol, trietilenglicol, tiodiglicol, N,N-di-(β -hidroxietil)-anilina o -m-toluidina, N-metildietanolamina, hidroquinon-di-(β -hidroxietil)-éter, adipato de di-(β -hidroxietilo), N,N,N',N'-tetra-(2-hidroxipropil)-etilendiamina, glicerina, trimetilolpropano, manita o glucosa, por poliadición con poliisocianatos, tales como hexametilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, toluilendiisocianato, p-fenilendiisocianato, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 1,5-naftilendiisocianato, 4,4',4"-trifenilmetantriisocianato ó 4,4',4"-triisocianato-trifeniltiofosfato; de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular, tales como poliésteres saturados o insaturados conteniendo grupos hidroxilo y, en caso dado, tam-

bién grupos carboxilo, poliéteres, poliacetales, politioéteres o poliésteramidas de la clase arriba mencionada, por poliadicción en poliisocianatos o disociadores de poliisocianato en presencia de agentes prolongadores de cadena de bajo peso molecular usuales, tales como agua, glicoles, hidrazinas, hidrazidas, diaminas y alcoholes amínicos, o de bis-cloroformatos, tales como etilenglicol-biscloroformiato o butandiol-1,4-bis-cloroformiato, por condensación con di- o poliaminas, tal como etilendiamina, hexametilendiamina, bis-3-amino-propiléter, piperazina, 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-amino-3-metilfenil)-metano, p-fenilendiamina o dietilentriamina.

Productos de polimerización adecuados para el procedimiento de la presente invención son todos los polímeros que tienen un peso molecular superior a 600 y llevan en la molécula átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff. Son adecuados, por ejemplo, los homo- o copolímeros de los siguientes compuestos:

(met)acrilato de β -hidroxietilo, (met)acrilato de β -hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, α -cloroacrilato de β -hidroxilpropilo, α -fenilacrilato de β -hidroxipropilo, α -etilacrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-3-cloropropilo, (met)acrilato de 4-hidroxifenilo, (met)acrilato de 6-hidroxiexilo, 4-hidroximetilestireno, (met)acrilato de 2-aminoetilo, (met)acril-2-hidroxietilamida, (met)acril-N-di-(β -hidroxietil)-amida, (met)acril-4-hidroxifenilamida, (met)acril-4-hidroxibutilamida, vinil-2-hidroxietiléter, 4-(2-hidroxietil)estireno, alcohol alílico, (met)acril-trimetilolmetilamida, maleinato de di-2-hidroxietilo, maleinato de mono-2-hidro-

xi etilo, maleinato de metil-2-hidroxi etilo, (met)acril-3-di-(β -hidroxi etil)-aminopropilamida, metacrilamida, acrilamida, acrilhidrazida, N-hidroxi metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilsulfónico, vinilsulfónamida.

5

Productos de partida preferentes son, sin embargo, los copolímeros de un 0,5 a 25 %, preferentemente un 5 a 10 % de los monómeros funcionales con respecto a los isocianatos arriba mencionados con uno o varios de los siguientes compuestos polimerizables:

10

Acrilato de metilo, de etilo, de butilo o de 2-etilhexilo, o metacrilato de metilo, de etilo, de butilo, de 2-etilhexilo o de alilo, estireno, α -metilestireno, estirenos clorados, acetato de vinilo, butirato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, vinilbutiléter, vinilpiridina, N-vinilpirrolidona, N-viniloxazolidona, N-vinilúreas, N-viniluretanos, etileno, propileno, butadieno, isopreno, dimetilbutadieno, cloropreno, glicoldiacrilatos, acrilonitrilo.

15

20

Además, son de mencionar aquellos polímeros, en los cuales mediante un ulterior tratamiento, por ejemplo, por una reacción de injerto o por procedimientos de hidrólisis se producen grupos funcionales con respecto a los isocianatos. Entre éstos se encuentran el alcohol polivinílico, el acetato de polivinilo saponificado, el copolímero de acetato de polivinilo-polietileno saponificado, el poliacrilato saponificado, los carbonatos de polivinilideno saponificados, los productos de hidrogenación de los copolímeros de etileno-óxido carbónico, los polímeros de injerto de los compuestos de vinilo, tales como cloruro de vinilo, acetato

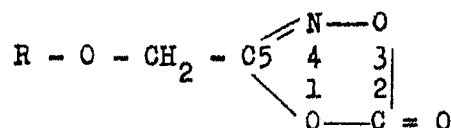
25

30

de vinilo o acrilonitrilo, sobre poliéteres lineales o ramificados, poliacetales o sobre polímeros de la clase arriba mencionada, que contienen grupos funcionales con respecto a los isocianatos.

5 Los productos de partida de alto peso molecular para el procedimiento de la presente invención pueden ser de constitución lineal o ramificada y tener un peso molecular entre 600 y 500.000, preferentemente entre 600 y 100.000. Los pesos moleculares Mn se determinan con ayuda
10 de métodos osmométricos.

Para la reacción con los productos de partida que contienen átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff son adecuados alcoxiacetoneitrilcarbonatos arbitrarios de fórmula:



15 $R = C_1 - C_6 - \text{alquilo}$

Con preferencia se emplean, sin embargo, los miembros inferiores de la serie, tales como, por ejemplo, metoxi-, etoxi-, propiloxi- e isopropiloxiacetoneitrilcarbonato. Con especial preferencia se emplea el metoxiacetoneitrilcarbonato.
20

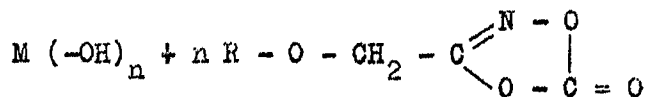
Los alcoxiacetoneitrilcarbonatos se pueden obtener análogo a las instrucciones de W.J. Kauffman, J.Org.Chem. 39, 2472 (1974) para la obtención de metoxiacetoneitrilcarbonato mediante reacción de los correspondientes ácidos alcoxiacetohidroxámicos con fosgeno en exceso en éter a temperatura ambiente.
25

El metoxiacetonitrilcarbonato se puede obtener además, según una solicitud de patente P 24 46 437.7 de los metoxiacetatos de metilo a través del ácido hidroxámico en un así llamado "procedimiento de un sólo recipiente" como sigue:

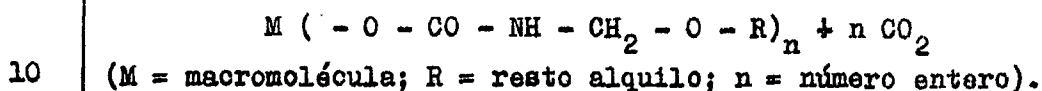
5 A una mezcla de 104 g de metoxiacetato de metilo, 250 cc de metanol y 90 g de sulfato hidroxilamónico recién precipitado se gotean a 10°C, en el plazo de 4 a 5 horas, 205 g de una solución al 30 % de metilato sódico en metanol. Se sigue agitando durante 2 horas y después se gotean en el 10 plazo de 30 minutos otros 180 g de solución de metilato sódico. Se agita durante 4 horas a temperatura ambiente mezclado con 300 cc de agua y el metanol se separa por destilación en vacío a la trompa de agua. La solución acuosa así obtenida de la sal sódica del ácido metoxiacetohidroxámico se acidifica con ácido clorhídrico concentrado a un pH 15 de 4. Después de agregar 350 cc de cloruro metilénico se introducen bajo fuerte agitación a 0°C 120 g de fosgeno. Simultáneamente se cuida mediante goteo de lejía sódica acuosa al 30 % de que el pH de la solución se encuentre siempre 20 en la zona entre un pH de 2,5 y un pH de 4,5. Se sigue agitando durante una hora y el fosgeno en exceso se destruye mediante ulterior goteado de lejía sódica. La mezcla se deja reposar hasta separarse las fases, éstas se separan y la 25 fase acuosa se extrae con cloruro metilénico. Después de secar sobre ceolita el disolvente se separa por destilación y después de esta destilación se obtienen en vacío a la bomba de aceite 98 g de metoxiacetonitrilcarbonato. El rendimiento asciende a un 75 % en peso de la teoría.

30 En el procedimiento de la presente invención se

5 puede transformar cualquier átomo de hidrógeno activo según Zerewitinoff, presente en un producto de polimerización, de policondensación o de poliadición, por una reacción de adición o de transposición en un grupo sustituido por el resto N-alcoximetilo. Así se transforman, por ejemplo, los grupos hidroxilo libres en los compuestos de alto peso molecular por reacción de alcoxiacetonitrilcarbonatos según la ecuación siguiente en grupos N-alcoximetiluretano:



↓ Catalizador (sal alcalina de un ácido carboxílico)



15 Las condiciones de reacción, bajo las cuales se efectúa la reacción según la presente invención de los productos de partida de alto peso molecular con los alcoxiacetonitrilcarbonatos pueden variar entre ciertos límites debido al gran número de los productos de partida posibles y sus propiedades físico-químicas. La reacción se puede realizar a temperaturas entre 50° y 110°C, preferentemente entre 70° y 110°C en sustancia o solución, preferentemente en solución.

20 Como disolventes o diluyentes son, por lo general, adecuados los compuestos inertes con respecto a los nitrilcarbonatos, tales como los hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, en caso dado en mezcla con hidrocarburos alifáticos tales como ligroína (punto de ebullición superior a 80°C a presión normal), hidrocarburos clorados tales como clorobenceno, clorotolueno, dicloroben-

25

5 ceno, éteres, tales como etilenglicoldimetiléter, etilenglicoldietiléter, ésteres, por ejemplo, etilenglicolmonometiléteracetato, cetonas, por ejemplo, etilmetilcetona, sulfonas, tales como sulfolano, sulfóxidos, tales como sulfóxido dimetílico, nitrilos, tales como acetonitrilos o sus mezclas.

10 Aquí se pueden agregar tanto los compuestos de alto peso molecular y el catalizador en sustancia o en soluciones de un 10 al 80 % en peso, preferentemente del 50 a 70 % en peso y agregar el nitrilcarbonato en sustancia o en solución o también proceder en forma inversa.

15 La cantidad del catalizador debiera ser lo más pequeña posible para que moleste lo menos posible en el producto final. Por lo general, se emplearán los catalizadores empleados con preferencia más arriba descritos en unas cantidades de aproximadamente 0,1 % en peso hasta aproximadamente un 1 % en peso, preferentemente desde aproximadamente un 0,2 % en peso hasta aproximadamente un 0,5 % en peso, referido al peso del alcoxiacetonitrilcarbonato.

20 Referido a los átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff presentes en el compuesto de alto peso molecular, se puede emplear el alcoxiacetonitrilcarbonato en cantidad prácticamente equimolecular, pero también en exceso (a partir de unos 0,5 moles por átomo de hidrógeno activo según Zerewitinoff), según la clase de los productos finales deseados. Preferentemente se emplean cantidades esencialmente equimoleculares de alcoxiacetonitrilcarbonato.

25 Por lo general, el procedimiento de la presente invención se realiza de la manera siguiente:

30 A una mezcla del compuesto de alto peso molecular, del catalizador y de un disolvente inerte se gotea bajo agi-

tación a 70 - 110^oC el alcoxiaetonitrilcarbonato en el plazo de 2 a 3 horas. Inmediatamente después de comenzar el goteo se inicia el desarrollo de CO₂. Terminado el goteo se sigue agitando a la temperatura de reacción hasta que termine el desarrollo de CO₂.

Los productos de procedimiento así obtenidos representan valiosos materiales sintéticos autoreticulables, almacenables, o bien productos intermedios para la obtención de productos sintéticos. En especial, sirven los productos del procedimiento para la obtención de revestimientos sólidos a la luz. Se pueden reticular en forma conocida, por ejemplo, por calentamiento y/o por la acción de catalizadores ácidos.

El procedimiento de la presente invención se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos. Los porcentajes indicados en los ejemplos se refieren al peso, siempre que no se señale otra cosa.

Ejemplo 1:

150 g de una resina epóxido de alto peso molecular a base de 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano y epiclorohidrina del peso molecular medio 3500 con grupos hidroxilo secundarios y grupos epoxi en posición final, que presenta un contenido en OH de un 3,2 %, se disuelven en 250 g de clorobenceno a 100^oC y en presencia de 0,05 g de la sal sódica del ácido pivalínico se hace reaccionar con 18,5 g de metoxiacetonitrilcarbonato en el transcurso de 6 horas bajo disociación de la cantidad teórica de CO₂. A continuación se retira el disolvente en vacío a temperaturas hasta 70^oC y se obtienen 161,5 g de una resina sin reticular, clara, prácticamente incolora, estable al almacenamiento. Al calen-

tar la resina a 130°C se obtiene, ya después de un breve período de tiempo, también bajo ausencia de ácidos como catalizador, un material sintético altamente reticulado, transparente e infundible.

5 Ejemplo 2:

10 100 g de un N-metilolpoliéter altamente ramificado (4 % de OH), obtenido según el procedimiento descrito en la publicación alemana DAS 1 049 094 de úrea, formaldehído, hexantriol y 1,4-butandiol bishidroxialquilado, se hacen
15 reaccionar en 150 g de dioxano en presencia de 0,05 g de la sal sódica del ácido propiónico como catalizador con 15,4 g de metoxiacetonitrilcarbonato a 95°C en el transcurso de 3 horas bajo disociación de CO₂ (97 % de la teoría). Se obtiene una solución de dioxano clara, ilimitadamente duradera. Después de retirar el disolvente a temperaturas superiores a 120°C se obtiene un producto de reacción insoluble, fuertemente reticulado.

Ejemplo 3:

20 100 g del copolímero altamente molecular saponificado de etileno y acetato de vinilo (aproximadamente 70:30), que tiene un 3,3 % de grupos hidroxilo secundarios, se disuelven en 330 g de acetato de butilo anhidro a 80°C y en presencia de 0,05 g de la sal sódica del ácido butírico como catalizador se calienta durante 6 horas con 12,7 g de metoxiacetonitrilcarbonato a 90°C alcanzándose una reacción total.
25 Se obtiene una solución incolora clara, también a temperatura ambiente, del producto de poliadición de alto peso molecular con excelente duración. Colando sobre sustratos después de la adición previa de cantidades catalíticas (0,2 %,

referido al material sólido) de ácido p-toluenosulfónico, se obtienen películas que al calentar ulteriormente a 100°C se reticulan y son insolubles en acetato de butilo.

Ejemplo 4:

5 Se procede exactamente como indicado en el ejemplo
3, se emplea, sin embargo, un copolímero de alto peso mole-
cular, que contiene un 11,2 % de grupos hidroxilo secunda-
rios y la reacción se efectúa con 100 g de polímero, 330 g
de dioxano, 0,1 g de Na-butirato y 43 g de metoxiacetonitril-
10 carbonato. Mientras el producto de partida posee una solubi-
lidad mala en disolventes apolares indiferentes, se disuelve
la molécula de poliuretano formada por reacciones de poliadi-
ción bajo disociación de CO₂ (95 % de la teoría) debido a
sus grupos N-metilolmetiléter excelentemente en tolueno,
15 clorobenceno, xiloleno, acetato de n-butilo y tiene una ex-
celente estabilidad al almacenamiento. Al aplicar las solu-
ciones después de adicionar cantidades catalíticas de esta-
lizadores ácidos (0,2 %, referido al material sólido) o
agentes disociadores de ácido sobre placas de vidrio, se ob-
20 tienen al secar después de 30 minutos a 160°C unas películas
altamente reticuladas e insolubles.

Ejemplo 5:

50 g de un homopolímero de metacrilato de -hidro-
xipropilo se disuelven en 90 g de glicolacetato y en presen-
25 cia de 0,05 g de Na-propionato como catalizador se calienta
con 4,6 g de metoxiacetonitrilcarbonato durante 5 horas a
90°C. Se disocian aproximadamente un 98 % de la teoría de
CO₂. La solución de polímero obtenida suministra al secar
sobre placas de vidrio durante 40 horas a temperatura ambien-
30 te, pero también después de secar durante 4 horas a 70°C,

5 unas películas claras incoloras, que se disuelven fácilmente en disolventes orgánicos. Mezclando la solución de polímero con cantidades catalíticas (0,2 %, referido al material sólido) de un ácido fuerte, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico, ácido fosfórico o ácido sulfúrico, se obtiene después de calentar durante 60 minutos a 160°C un polímero reticulado e insoluble.

Ejemplo 6:

10 A 1000 g de una solución al 20 % de un copolímero de un 90 % de acrilato de etilo y un 10 % de acrilato de β -hidroxietilo en tolueno se agregan 0,05 g de Na-butirato y 11,3 g de metoxiacetonitrilcarbonato. Después de calentar durante 5 horas a 100°C ha reaccionado un 98 % del nitrilcarbonato. La solución de polímero da, al aplicar y secar,
15 películas claras, incoloras, que se disuelven fácilmente en disolventes orgánicos. Después de agregar cantidades catalíticas de ácidos fuertes (0,1 %, referido a la sustancia sólida) se puede reticular el polímero a 100°C en el plazo de 30 minutos.

20 Ejemplo 7:

A 1000 g de una solución al 10 % de un copolímero de un 95 % de acrilonitrilo y un 5 % de metacrilato de hidroxipropilo en dimetilformamida se agregan 0,05 g de Na-butirato y 2,3 g de metoxiacetonitrilcarbonato, se deja reaccionar durante 5 horas a 90°C hasta una transformación de un
25 97 %. La solución de polímero obtenida es ligeramente amarilla y se puede almacenar durante 6 meses en forma estable a temperatura ambiente. Mediante aplicación de la solución de polímero sobre placas de vidrio se obtienen películas incoloras. Estas se secan y son después fácilmente solubles
30

5 en dimetilformamida. Hirviendo brevemente en una solución acuosa al 0,05 % de ácido p-toluenosulfónico se obtienen películas reticuladas, insolubles en dimetilformamida. El mismo resultado se logra si en lugar de 2,3 g de metoxiacetonitrilcarbonato se dejan actuar 2,5 g de etoxiacetonitrilcarbonato sobre la solución del copolímero en presencia de 0,05 g de Na-butirato y, por lo demás, se procede como arriba indicado.

Ejemplo 8:

10 210 g de un poliéster de 1,5 moles de ácido adípico, 1,5 moles de ácido ftálico y 4 moles de trimetilolpropano con un 10,6 % de OH y un índice de acidez de 0,7 se disuelven en 265 g de etilenglicolmonometiléteracetato. A esto se agregan 0,15 g de Na-pivalato, a 90° - 95°C se gotean
15 83 g de carbonato metoxiacetonitrílico y se agita a continuación aún durante 3 horas a 100°C (transformación 97 % de la teoría). De la solución prácticamente incolora, estable al almacenamiento, así obtenida, se preparan, después de agregar un 0,1 % de ácido p-toluenosulfónico, referido
20 a los sólidos, aplicaciones sobre vidrio y metal. Después de secar durante 1 hora a 120°C se obtienen películas elásticas, que son insolubles en disolventes tales como acetona o dimetilformamida.

Ejemplo 9:

25 De 3 moles de trimetilolpropano, 1 mol de hexan-
diol, 2 moles de ácido ftálico y 1 mol de ácido adípico se prepara un poliéster con el índice hidroxí 293 y el índice
de acidez 1,0, que se disuelve en etilenglicolmonometiléter-
acetato. A 360 g de la solución al 50 % se le agregan 0,2 g
30 de Na-pivalato y a 90° - 95°C se gótean 111 g de metoxiaceto-

5 nitrilcarbonato. Después de 6 horas ha terminado la reacción (transformación 98 % de la teoría). Se obtiene la solución de un poliéster autoreticulante, que como tal es estable al almacenamiento. Después de agregar un 0,5 % de ácido p-toluenosulfónico, referido a los sólidos, reticula el poliéster modificado a temperatura ambiente en el transcurso de 3 días, con un 1 % de oxicloriguro de fósforo a 20°C en 2 horas.

Ejemplo 10:

10 De 180 g de un poliéster (de 2 moles de ácido ftálico, 1 mol de ácido adípico, 3 moles de trimetilolpropano y 1 mol de hexandiol) con un 8,9 % de OH y el índice de acidez 1,0 se prepara con 86 g de etilenglicolmonometiléteracetato una solución clara. A esta solución se agregan 0,2 g
15 de Na-propionato y después se gotean a 95° - 100°C 106 g de metoxiacetonitrilcarbonato. A continuación se sigue agitando hasta terminar el desarrollo de CO₂ (transformación un 96 % de la teoría) a una temperatura de 105°C. Con la solución estable al almacenamiento al 75 %, así obtenida,
20 se recubre metal y vidrio. Después de una hora a 180°C se obtienen capas elásticas reticuladas. Si la reticulación se efectúa con un aditivo de un 1 % de ácido p-toluenosulfónico, se obtienen después de 30 minutos a 160°C películas frágiles, duras como vidrio.

25 Ejemplo 11:

A 100 g del poliéster con el índice hidroxilo 400 y el peso molecular medio 450 (obtenido de trimetilolpropano y óxido propilénico) se gotean después de adicionar 0,2 g de Na-propionato a 90° - 95°C en el transcurso de 2 horas

80 g de metoxiacetonitrilcarbonato. Para terminar la reacción se mantiene aún durante 4 horas a 95°C (transformación 96 %). El poliéster así modificado se puede reticular después de agregar 0,1 a 1 % de ácido fosforoso o ácido fosfórico a 120°C hasta 150°C en el transcurso de una hora.

Ejemplo 12:

30 g de un poliéster con el índice hidroxilo 385 y el índice de acidez 54, que se prepara de 3 moles de ácido adípico, 3 moles de ácido ftálico y 8 moles de trimetilolpropano, se disuelven en 45 cc de etilenglicolmonometiléteracetato. Después de agregar 0,05 g de Na-pivalato se gotean a la solución 24,3 g de metoxiacetonitrilcarbonato y se mantiene a 90°C hasta terminar el desarrollo de CO₂ (7 horas). La transformación asciende a un 97 %. Se obtiene así la solución de un poliéster autoreticulante, que a 20° - 50° es estable durante varios meses y a 120° hasta 150°C se puede reticular en el transcurso de 60 a 90 minutos sin catalizador.

Ejemplo 13:

A 140 g de un poliéster con el índice hidroxilo 410 y el índice de acidez 12, que se obtiene de trimetilolpropano, glicol y ácido ftálico, se agregan 75 g de etilenglicolmonometiléteracetato y se calienta hasta que se haya formado una solución clara. Después se agregan 0,2 g de Na-propionato y a 95° - 100°C se gotean en el transcurso de 2 horas 110 g de metoxiacetonitrilcarbonato. A continuación se sigue agitando a 100°C hasta terminar el desarrollo de CO₂ (4 horas, transformación 96 %). Se obtiene la solución de un poliéster autoreticulante, estable al almacenamiento. Mediante adición de un 0,01 - 5 % de catalizador (ácido fos-

fórico, ácido fosforoso, oxiclорuro de fósforo, ácido má-
léico, ácido p-toluenosulfónico) se forman a temperatura am-
biente después de 20 horas o a temperatura más elevada des-
pués de 60 minutos a 120°C sobre el metal, vidrio y madera
5 unas películas duras o blandas, reticuladas, de gran solidez a los disolventes.

Ejemplo 14:

10 100 g de un poliéster muy ramificado de ácido ftálico y trimetilolpropano con un contenido en OH de un 8 % se disuelven en 100 g de una mezcla de xileno y metilglicolacetato (1 : 1) a 90°C y después de agregar 0,15 g de Na-pivalato a 95°C se hace reaccionar con 62 g de metoxiacetonitrilcarbonato en el transcurso de 6 horas. (Transformación 96 %). Se obtiene una solución clara, también a temperatura ambiente, del producto de poliadición muy ramificado de excelente estabilidad al almacenamiento (5 meses a temperatura ambiente). Vertiendo sobre sustratos previa adición de cantidades catalíticas (0,1 %, referido a los sólidos) de ácido p-toluenosulfónico se obtienen películas, que reticulan al calentar a 100°C después de 4 horas y que son insolubles en xileno-metilglicolacetato.
15
20

Ejemplo 15:

25 200 g de un poliéster con un contenido en OH de un 5 %, preparado de 2 moles de ácido ftálico, 2 moles de trimetilolpropano, 2 moles de ácido isoftálico y 3 moles de hexandiol, se disuelven en 90 g de una mezcla de xileno y etilenglicolmonoetiléteracetato (1 : 1) a 90°C. Después de agregar 0,1 g de Na-pivalato como catalizador se gotean
a) 40,2 g de metoxiacetonitrilcarbonato

b) 44,5 g de etoxiacetonitrilcarbonato

c) 48,8 g de n-propoxiacetonitrilcarbonato

d) 48,8 g de iso-propoxiacetonitrilcarbonato

5 a 95° - 100°C y hasta terminar el desarrollo de CO₂ (6 horas)
se mantiene en 100°C (transformación 97 %). Se obtienen so-
luciones claras, también a temperatura ambiente, de poliés-
ter autoreticulantes con excelente estabilidad al almacena-
miento. Con la solución a) así obtenida se recubre metal y
10 vidrio. Después de cochar a 160°C y 260°C se obtienen pe-
lículas elásticas reticuladas con las siguientes propieda-
des técnicas de aplicación:

Condiciones de cocción	60" 260°C	90" 260°C	30' 160°C
5 Brillo 60° según Gardner ASTM D 523-67	96	96	96
10 Duración de vaporización según DIN 53157 (dureza al péndulo según König)	--	--	127"
15 Resistencia a la presión según Buchholz según DIN 51 153	200	250	125
Dureza de lápiz	HB	H	HB-H
20 Corte de rejilla según DIN 53 151	0	0	0
25 Profundización por impacto según Gardner ASTM D 2794, diámetro de bola 1/2 pulgada Dimensiones: pulgadas-libra			
30 directo	82 +	82+	82+
indirecto	82 +	82+	82+
Ensayo T-Bend /según European Coil Coating Association (E.C.C.A. método de ensayo Q 6)			
Chapa de hierro	0	0	--
Aluminio-alodino 1200	--	1/2	--
Solubilidad después de 1 minuto a temperatura ambiente de acetato de			
etilo	--	--	1
acetato de etilglicol	--	--	4
tolueno	--	--	4

Ejemplo comparativo 1: (en comparación con Patente US 3531425)

5 Se procede como indicado en el ejemplo 15, pero en lugar del Na-pivalato se emplean como catalizador 0,5 g de diazabicyclooctano (DABCO). En unas 6 horas a 100-105°C se obtiene una transformación de casi un 100 %.

El producto se colorea al cocchar a 260°C durante 60 segundos y no tiene resistencia suficiente a los disolventes.

10 Ejemplo comparativo 2: (en comparación con la publicación alemana DOS 2338 843).

15 Se procede como indicado en el ejemplo 15, pero en lugar de Na-pivalato se emplea como catalizador fluoruro sódico. El desarrollo de gas CO₂ se desarrolla a 105°C muy lentamente. A 130°C se logra la transformación, pero ya se presenta una reticulación parcial.

Ejemplo comparativo 3: (en comparación con la publicación alemana DOS 2338 843).

20 Se procede como indicado en el ejemplo 15, pero en lugar de Na-pivalato se emplea fluoruro potásico. También aquí se desarrolla el gas CO₂ a 130°C con velocidad suficiente; sin embargo, a esta temperatura ya se presenta una reticulación parcial del polímero autoreticulable.

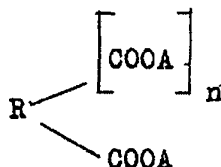
N O T A .-

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de polímeros autoreticulables, estables al almacenamiento, conteniendo grupos N-alcoximetilo, solubles en disolventes orgánicos, por reacción de 5-alcoximetil-1,3,4-dioxazolonas-2 (= alcoxiacetonitrilcarbonatos cíclicos) con productos de polimerización, de policondensación o de poliadición, que presentan un peso molecular medio superior a 600 y, en promedio, tienen en la molécula más de un átomo de hidrógeno activo según Zerewitinoff, a temperaturas de 50°C hasta 110°C bajo disociación prácticamente completa de dióxido de carbono de las 5-alcoximetil-dioxazolonas-2 en sustancia o en un disolvente orgánico en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador, caracterizado porque como catalizador se emplea en la reacción una sal alcalina de ácidos carboxílicos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la reacción se emplean las sales alcalinas de los ácidos carboxílicos de fórmula:



donde R significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, con 1 a 22 átomos de carbono, o un resto hidrocarburo cicloalifático, saturado o monoolefínicamente insaturado, insustituído o sustituido por C₁-C₄-alquilo o por restos fenilo, con 5 a 20 átomos de carbono, o un resto hidrocarburo alifático, saturado e insaturado, con 7-8 átomos de carbono, o un resto hidrocarburo aromático, insustituído o sustituido por C₁-C₄-alquilo, con

6 a 10 átomos de carbono y A significa sodio, potasio, rubidio o cesio y n representa los números 0 ó 1.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se emplean las sales alcalinas de fórmula I, donde A significa sodio.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se emplean las sales alcalinas de fórmula I, donde A significa sodio y R significa un resto hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 2 a 12 átomos de carbono y $n = 0$.

5.- Procedimiento para la obtención de polímeros autoreticulables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 JUN 1976
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GONZALEZ FERNANDEZ Y URBANO
Firmados en Getafe (Madrid)

