



29 NOV. 1966

PATENTE DE INTRODUCCION

Le A 9345. Sp.

333 916

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para preparar polímeros
de hidantoínas"

=.=.=.=.=

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=.=.=.=.=

El objeto de esta invención es proporcionar
nuevos polímeros que contengan anillos de hidantoína.

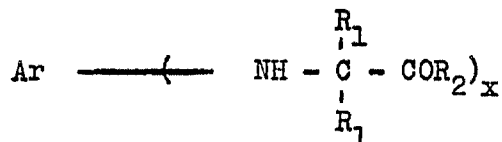
Otro objeto de la invención es proporcionar
procedimientos de preparación de tales polímeros.

5. Uno de estos procedimientos comprende el ca-

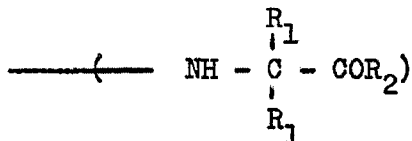


lentamiento de derivados de la glicina y de poliisocianatos o poliisotiocianatos a temperaturas comprendidas entre 80 y 500°C. Este calentamiento puede efectuarse en un disolvente orgánico.

5. Los derivados de la glicina preferidos para este procedimiento son compuestos de fórmula general:



10. en la que Ar representa un radical aromático, R₁ representa hidrógeno o alquilo, R₂ representa el grupo hidroxilo o un grupo amino, un grupo alquilamino, dialquilamino, alcoxilo o aroxilo, y x es un número entero comprendido entre 2 y 4. Los derivados de la glicina usados de acuerdo con la invención deben contener el radical:



por lo menos dos veces en la molécula.

20. El radical aromático Ar es preferiblemente un radical derivado del benceno, azobenceno, naftaleno, antraceno, difenilo, trifenilmetano, un difenilalcano, un difenilalqueno, difeniléter, difeniltioéter o un polifeniléter. Estos radicales pueden ser sustituidos también una o varias veces, por ejemplo, por grupos alquilo (metilo), halógeno (cloro), nitro, alcoxilo (metoxilo), dialquilamina (dimetilamina), acilo (acetilo), carbacoxilo (carbometoxilo o etoxilo) y ciano. Son preferibles los derivados benceno, naftaleno, difenilmetano y difeniléter que pueden ser sustituidos una o dos veces por grupos me-



tilos y/o átomos de cloro.

- La preparación de los derivados de la glicina usados como materiales iniciales según la invención es conocida y puede efectuarse, por ejemplo, mediante directa reacción de poliaminas aromáticas con ácidos haloacéticos o derivados de ellos o mediante condensación con ácido hidrocianico y aldehídos o cetonas, seguido de conversión del grupo nitrilo, por ejemplo, en ácido carboxílico, éster o amida.
- 5.
10. La reacción de poliaminas aromáticas con ácido haloacético o sus derivados se lleva a cabo en un disolvente orgánico, por ejemplo en etanol, metanol, acetona, benceno o en un medio acuoso con el uso de agentes aglutinantes ácidos, tales como aminas terciarias (por ejemplo piridina, trietilamina), un exceso de amina inicial, sosa, potasa, bicarbonato sódico, bicarbonato potásico, hidróxido sódico, hidróxido potásico, óxido calcio o carbonato cálcico.
- 15.
20. Adecuados ácidos haloacéticos o derivados de ellos son, por ejemplo, el ácido cloroacético, cloroacetamida, N,N-dialquilo-cloroacetamida (siendo el radical alquilo preferiblemente metilo, etilo o butilo), cloroacetato de metilo, etilo o fenilo), ésteres del ácido alfa-cloropropiónico y ácido alfa-cloropropiónico.
25. Otro método consista en condensar poliamidas arílicas con cianuros (por ejemplo NaCN, KCN) y compuestos oxo (por ejemplo formaldehído, acetona, acetofenona) con adición de ácidos; los nitrilos obtenidos pueden saponificarse luego de manera conocida para formar
30. ácidos carboxílicos o convertirse directamente en éste-



res por medio de ácido clorhídrico alcohólico. Otros procedimientos consisten en modificar derivados de la glicina ya preparados, por ejemplo mediante esterificación de los ácidos libres o aminólisis de los ésteres.

5. Adecuadas poliaminas aromáticas para uso en la invención son compuestos que tengan por lo menos dos grupos aminos unidos a núcleos aromáticos, aunque éstos no han de disponerse en la posición "o" o "para".
10. Además, las aminas pueden ser sustituidas de cualquier manera deseada. Ejemplos de tales poliaminas aromáticas son los siguientes: m- y p-fenilendiamina, 2,4-, 2,5- y 2,6-toluilendiamina, diaminas diisopropilbencénicas, 1,3,5-triaminobenceno, 2,4,6-triaminotolueno, 4,4'-diaminoazobenceno, 2,4,6-triaminoetilbenceno, 1,3,5-diaminotriisopropilbenceno, 2-cloro-1,4-fenilendiamina, 2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina, 2,6-dicloro-1,4-fenilendiamina, 2,6-diamino- y 4,6-diamino-5-metil-1,3-dietilbenceno, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,4-, 2,5-, 2,7- y 2,8-diaminonaftaleno, 1,4-diaminoantraquinona, 1,5-diaminoantraquinona, 4,4'- y 2,4'-diaminodifeniléter, 4,4'- y 2,4'-diaminodifeniltioéter, disulfuro de 4,4'-diaminodifenilo, 4,4'-diaminodifenilo, 4,4'-diamino-3,3'- ó 2,2'-diclorofenilo, 4,4'-diamino-3,3'-dialcoxidifenilo, 4,4'-diamino-3,3'-dimetildifenilo, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,2-bis-p-aminofenilpropano, 1,2-bis-p-aminofeniletano, 4,4'-diaminoestilbeno, 4,4'-diaminoazobenceno, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 4,4',4"-triaminotrifetilmetano, diaminocarbazol, 2,2"-dicloro-4,4"-diaminotrifetiléter y 2,4-diamino-6-fenil-(1,3,5)-triazina. También
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



pueden emplearse compuestos de elevado peso molecular que contengan varios grupos aminos aromáticamente ligados, por ejemplo resinas de anilina formaldehídica.

Adecuados poliisocianatos y poliisotiocianatos

5. a calentar con los derivados de la glicina son, por ejemplo, compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos que tengan por lo menos dos grupos NCO ó NCS en la molécula. Los siguientes son ejemplos de tales poliisocianatos: diisocianatos polimetilénicos de fórmula $OCN-(CH_2)_n-NCO$, en la que n es un número de 4 a 8, diisocianatos bencénicos que puedan ser sustituidos con grupos alquílicos, por ejemplo diisocianatos m- y p-fenilénicos, toluileno-2,4- y 2,6-diisocianato, diisocianatos etilbencénicos, diisocianatos di- y triisopropilbencénicos, diisocianatos cloro-p-fenilénicos, diisocianatos de difenilmetano, diisocianatos de naftaleno, isocianatos ésteres tales como el éster y tioéster triisocianato-arilfosfóricos y, di-p-isocianato-fenilglicol, 4,4'-diisocianato-difeniléter, 1,2-bis-p-isocianato-feniletano y 4,4'-diisocianato-estilbeno.
10. También pueden emplearse isocianatos parcialmente polimerizados que tengan anillos isocianuratos y grupos NCO libres.

15. Los poliisocianatos pueden usarse también en forma de sus derivados, por ejemplo los productos de reacción con fenoles, alcoholes, aminas, amoníaco, bisulfito, ClH, etc. Ejemplos individuales de éstos, son el fenol, cresoles, xilenol, etanol, metanol, propanol, isopropanol, amoníaco, metilamina, etanolamina, dimetilamina, anilina y difenilamina. También pueden emplearse
- 20.
- 25.
- 30.



productos de adición de peso molecular relativamente elevado, por ejemplo de poliisocianatos con polialcoholes, tales como etilénglicol, propilénglicol, trimetilalcanos o glicerol.

5. En lugar de los poliisocianatos mencionados, pueden usarse igualmente los correspondientes compuestos "tio".

10. El procedimiento se efectúa generalmente calentando los dos componentes iniciales durante algún tiempo en un disolvente orgánico, permaneciendo en solución el polímero producido. El polímero puede aislarse mediante destilación del disolvente. Las cantidades de los compuestos iniciales pueden elegirse de tal manera que se disponga de 0,5 a 10 moles de grupos isocianatos o isotiocianatos por mol de grupo NH_2 , siendo preferible usar de 1 a 3 moles de isocianato o isotiocianato. Adecuados disolventes para el procedimiento son compuestos que sean inertes respecto a los grupos NCO- , por ejemplo hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos aromáticos clorados, hidrocarburos alifáticos, ésteres y cetonas.
15. Especialmente adecuados son las N-alquilpirrolidonas, sulfóxido dimetílico, fenol, cresol y dimetilformamida. Cuando se empleen derivados iso(tio)-cianatos, pueden utilizarse también otros disolventes, tales como alcoholes o fenoles. Por otra parte, es posible también reaccionar los componentes conjuntamente de manera directa, sin el uso de disolvente.
20. Los tiempos de reacción varían entre 30 minutos y varios días y en casos especiales puede rebasar ambos límites, por defecto o por exceso. Las temperaturas de

25. Los tiempos de reacción varían entre 30 minutos y varios días y en casos especiales puede rebasar ambos límites, por defecto o por exceso. Las temperaturas de

30. Los tiempos de reacción varían entre 30 minutos y varios días y en casos especiales puede rebasar ambos límites, por defecto o por exceso. Las temperaturas de

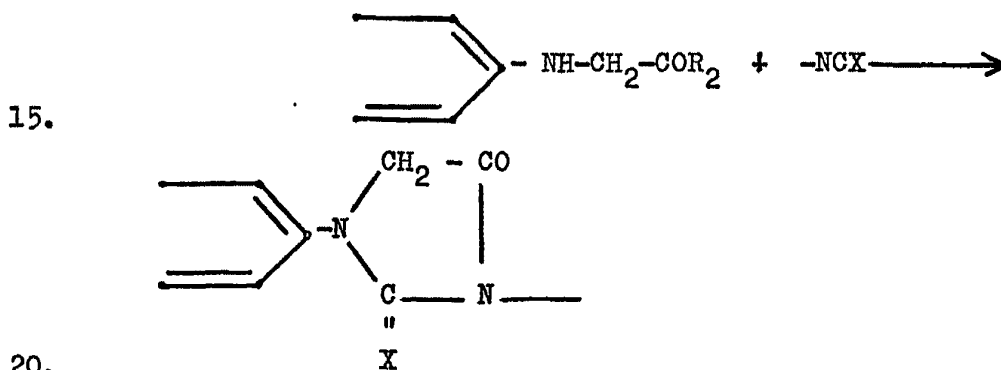


reacción se eligen de manera que estén comprendidas entre 0 y 500°C, dependiendo del material inicial.

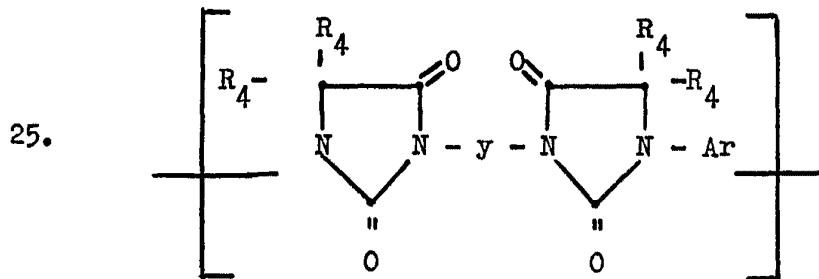
Es preferible trabajar entre 20 y 350°C, obteniéndose los mejores resultados al nivel de 20 a 230°C.

5. Las reacciones de condensación pueden acelerarse mediante el uso de catalizadores, por ejemplo alcoholes metálicos o aminas terciarias.

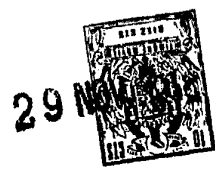
10. En la polimerización según la invención, tiene lugar, además de la condensación de los dos reactivos, una reacción de cierre de anillo para formar el anillo de hidantoína, como puede representarse por la siguiente ecuación de reacción:



Los polímeros preferidos que se obtienen en esta invención contienen la unidad recurrente:



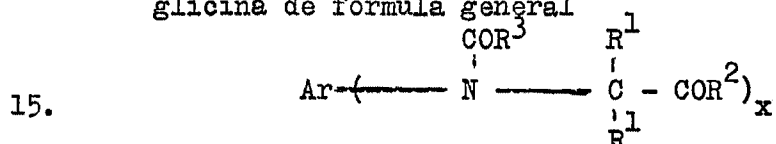
30. en la que Ar corresponde a la definición dada anteriormente, R₄ representa hidrógeno y radical alquilo, con 1 a 6



átomos de carbono e y es Ar y adicionalmente un radical alquilo con 4 a 10 átomos de carbono (uno o más de los cuales puede ser sustituido por oxígeno y azufre) y xilileno. Esta unidad recurrente puede estar contenida en el polímero aproximadamente 20 a 5,000 veces o más.

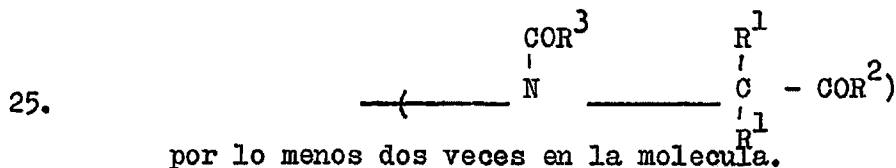
En otro procedimiento de preparación de preparación de los polímeros de hidantoína de la invención se calientan derivados de compuestos de N-carboxi-glicina con poliaminas a temperaturas de 80 a 500°C. Este calentamiento puede efectuarse también en un disolvente orgánico.

Son preferibles los derivados de la N-carboxi-glicina de fórmula general



en la que Ar representa un radical aromático, R₁ es hidrógeno o un radical alquilo, R₂ es OH, un grupo amino, un grupo alquilamino, un grupo dialquilamino, un grupo alcoxilo o un grupo aroxilo, R₃ representa un grupo dialquilamino, un grupo alcoxilo o un grupo aroxilo y x es un número entero comprendido entre 2 y 4.

Así, los derivados de la glicina a usar de acuerdo con la invención deberán contener el radical:



Los radicales aromáticos Ar son preferiblemente los radicales derivados de benceno, azobenceno, naftaleno, antraceno, trifenilmetano, difenilmetano o difeniléter. Estos radicales pueden llevar uno o varios

30.

- sustitutivos, por ejemplo grupos alquilos (metilo), halógenos (cloro), nitro, alcoilos (metoxilo), dialquilaminos (dimetilamino), acilos (acetilo), carbacoxilos (carbometoxilo o carboetoxilo) y ciano. Es ventajoso
5. usar los derivados bencénicos, naftálenico, difenilmetano o difeniléter que pueden ser sustituidos, una a dos veces, por funciones metilos y/o cloro. Los derivados de la glicina a utilizar de acuerdo con la invención como materiales iniciales se preparan según métodos conocidos. Mediante la reacción directa de las correspondientes poliaminas aromáticas con ácido hidrocianico y
10. aldehídos o cetonas y subsiguiente conversión del grupo nitrilo en la deseada función carboxilo, por ejemplo éster o amida de ácido carboxílico o mediante condensación de las poliamidas aromáticas con ácido acético halogenado o derivados del mismo, se obtienen derivados
15. de la glicina provistos de una función NH libre que pueden convertirse subsiguientemente en los deseados materiales iniciales por medio de clorocarbonato de alquilo o clorocarbónato de arilo. La reacción con el ácido acético halogenado o derivados del mismo, así como con
20. los derivados del ácido clorocarbónico, procede en el sentido de una reacción de Schotten-Baumann, por ejemplo en un disolvente orgánico tal como etanol, metanol acetona o benceno o en un medio acuoso con el uso simultáneo de un aceptor de acidos, por ejemplo una amina terciaria (piridina, trietilamina), un exceso de amina inicial, carbonato sódico, carbonato potásico, hidróxido sódico, hidroxido potásico, hidróxido cálcico o carbonato cálcico.
- 25.
- 30.

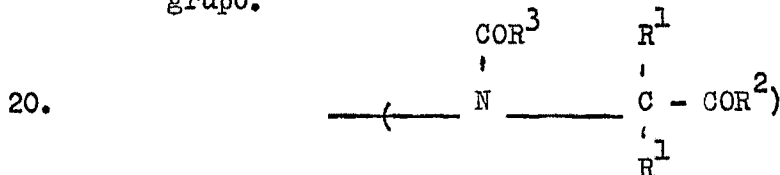


29 NOV 1966

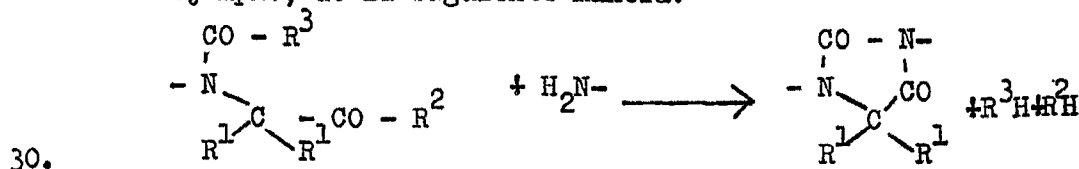
Este procedimiento es esencialmente igual al ya descrito.

5. La siguiente condensación con clorocarbonato de alquilo o de arilo, por ejemplo clorocarbonato de metilo, etilo, propilo, fenilo o toliólo, se lleva a cabo bajo condiciones sustancialmente iguales. Es posible combinar sucesivamente varias operaciones del proceso en una operación de reacción, por ejemplo reacciones de condensación con derivados del ácido cloroacético y derivados del ácido clorocarbónico. Otro método de preparación de los derivados de la glicina a usar de acuerdo con la invención, comprende la condensación de los correspondientes ésteres del ácido carbámico que tengan un grupo NH libre con un derivado del ácido cloroacético, en general a través de la sal de carbamato.
- 10.
- 15.

Los derivados polifuncionales de la glicina así obtenidos, que contienen por lo menos dos veces el grupo.



25. se hacen reaccionar a elevada temperatura con una poliamida primaria, es decir un compuesto que tenga por lo menos dos grupos aminos primarios, produciendo las polihidantoínas. La reacción puede representarse, por ejemplo, de la siguiente manera:



Adecuadas poliaminas para la reacción con los derivados anteriormente descritos de la glicina son, por ejemplo, compuestos alifáticos, cicloalifáticos y en particular aromáticos, que contengan por lo menos dos grupos aminos primarios en la molécula. Como ejemplos de estas poliaminas, se mencionarán los alfa, omega-diaminoalcanos que tienen de dos a dieciocho átomos de carbono en la molécula, tales como la etilendiamina, propilendiamina-1,2 y -1,3, 1,4-diaminobutano, hexametiléndiamina y octametiléndiamina, además de sus productos de sustitución alquílica y polímeros, tales como la trimetilhexametilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o dipropilentriamina, productos aromáticos que contengan grupos aminometílicos, tales como 1,3- ó 1,4-xililendiamina, así como las poliaminas aromáticas mencionadas con referencia a la preparación de los derivados de la glicina.

El procedimiento de la invención se lleva a cabo generalmente calentando las dos componentes, preferiblemente en cantidades estequiométricas a temperatura elevada a fin de efectuar la aminólisis representada por la anterior ecuación. Esta reacción se efectúa preferiblemente, por lo menos hacia el final de la misma, en presencia de un disolvente aromático. Adecuados disolventes para este fin son los disolventes orgánicos tales como alifáticos, aromáticos, hidrocarburos halogenados, en particular N-alquilpirrolidonas, dimetilformamida, dimetilacetamida, sulfóxido dimetílico, fenol y cresoles.

La condensación de los componentes se efectúa en general entre 100 y 350°C y preferiblemente entre 140 y



- 200°C, preparando, primeramente en ausencia de un disolvente, un producto de precondensación cuyo peso molecular se incrementa al progresar la reacción a temperatura elevada. La reacción de condensación puede activarse mediante el uso de un catalizador ácido, alcalino o metálico (carbonato sódico, solución de hidróxido sódico, endoetilénpiperazina, trietilamina, ácido fosfórico, ácido p-toluenosulfónico, fenolato sódico, óxido de plomo, o tetrabutolato de titanio).
- 5.
10. El grado de condensación de los resultantes polímeros que contienen varios grupos de hidantoína en la molécula se determina mediante la selección de una relación cuantitativa del derivado de la glicina y el componente amino, así como mediante las condiciones de reacción.
15. Los polímeros de elevado peso molecular, es decir superior a varios millares aproximadamente, pueden incorporarse en un disolvente al final de la condensación o después de haberse conseguido el deseado grado de condensación. Por razones relacionadas con el tratamiento de los productos, generalmente la condensación no se realiza hasta el deseado estado final. Este estado final puede conseguirse después del moldeo, fundiendo en una película o lámina o después de su aplicación sobre un sustrato, mediante un tratamiento térmico a temperaturas del orden de 100 a 500°C y preferiblemente de 150 a 400°C.
20. Es posible usar adicionalmente otros polímeros, por ejemplo poliésteres, poliamidas, poliuretanos, poliolefinas, poliacetales, poliepóxidos, polimididas, poliamidimididas, poliiminopoliésteres y poliimidoisocianatos, que siempre que se hallen presentes grupos funcionales (grupos OH ó
- 25.
- 30.



NCO), pueden enlazarse directa y transversalmente con las polihidantoínas.

- Cuando se calientan a elevadas temperaturas, los polímeros de la invención se convierten en productos duros y no fusibles. Por consiguiente, es posible obtener revestimientos que exhiban unas notables flexibilidad, dureza superficial, resistencia a la abrasión y resistencia a todos los disolventes convencionales, tales como alcoholes, hidrocarburos aromáticos y alifáticos, ésteres, éteres y cetonas e incluso al agua, aplicando soluciones de estos polímeros en adecuados disolventes o mezclas disolventes, a bases sustentadoras y resistentes al calor, que comprendan, por ejemplo, metales, cerámica, fibras de vidrio o amianto, o tejidos producidos con tales fibras, o incluso a otros productos sintéticos adecuadamente resistentes a las temperaturas, y sometiendo luego a elevadas temperaturas en un horno.
- 5.
- 10.
- 15.

- Particularmente adecuados son los policondensados que contienen anillos de hidantoína o tiohidantoína, que estén enlazados a través de sus átomos de nitrógeno mediante grupos orgánicos bivalentes, tales como grupos alquilénicos que contengan de 4 a 10 átomos de carbono, grupos fenilénicos, grupos toluilénicos, grupos difenilénicos y grupos difeniléteres.
- 20.
- 25.

- Generalmente, se preparan los revestimientos a partir de los condensados que contienen anillos de hidantoína o tiohidantoína disolviendo tales sustancias en un disolvente adecuado, aplicando la resultante solución a un sustrato, seguido de endurecimiento a tem-
- 30.



peraturas de 150 a 500°C. Preferiblemente, estas soluciones poseen un contenido en sólidos del 10 al 50% en peso.

5. Los disolventes preferiblemente usados en la preparación de soluciones de estos productos de policondensación incluyen dialquilamidas, por ejemplo dimetilformamida o dietilacetamida, así como N-metilpirrolidona, sulfóxido dimetílico o cresoles.

10. Las notables y deseables propiedades de los polímeros permanecen en gran parte inafectadas, o pueden variarse como se requiera, cuando se usan conjuntamente otros polímeros de por sí conocidos, por ejemplo poliésteres, poliamidas, poliuretanos, poliolefinas, poliacetales, poliepóxidos, poliimididas, poliamido-imidas, polimino-poliésteres y poliidimididas isocianatos.

15. Las cantidades con que se emplean estos polímeros dependerán en gran parte de las propiedades requeridas en el producto final y la relación en peso de los polímeros de la invención con los polímeros conocidos puede variar convenientemente entre 10:90 y 90:10. Preferiblemente, se mezclan en una relación en peso de 30:70 a 70:30. Estos polímeros conocidos pueden añadirse a las polihidantoínas o bien incorporarse en las mismas mediante polimerización y condensación.

20. Una versión preferida comprende el uso conjunto de poliésteres que contengan grupos hidroxilos en presencia de cantidades excesivas de componentes isocianatos o isotiocianatos, con el resultado de la formación combinada de tiorhidantoína y uretano. Para tal fin, es posible, por ejemplo, convertir mezclas

25.

30.



29 NOV. 1938

- del compuesto derivado de polihidroxilo, poliisocianato o poliisotiocianato y derivado de la poliglicina, discrecionalmente después de la precondensación de dos de estos componentes en el producto sintético, en una operación final y simultánea.
- 5.

Adecuados poliésteres que contienen grupos hidroxilos incluyen los tipos conocidos que pueden obtenerse por métodos comunes a partir de ácidos policarboxílicos, por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o ácido maleico, y polialcoholes, por ejemplo glicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, 1,1,1-trimetilol-propano o pentaeritritol.

10.

Se ha observado que cuando se aplican varias de tales capas, una encima de otra, permanecen muy firmemente unidas entre sí. Esta propiedad puede explotarse ventajosamente para la preparación de laminados, por ejemplo aplicando una laca a lienzos de vidrio con tal solución y, después de secar a bajas temperaturas, apilándolos unos encima de otros para formar varias capas que se endurecen luego bajo presión y calor. De esta manera, se obtienen laminados que muestran unas notables propiedades mecánicas, tales como elevada resistencia a los impactos, resistencia a la flexión resiliencia.

15.

20.

25.

Análogamente, pueden unirse entre sí obleas de mica enlacadas con tal solución, para producir un material valioso que puede utilizarse, por ejemplo, en la industria eléctrica.

30.



- En virtud de sus notables propiedades aislantes eléctricas, pueden usarse además soluciones de tales productos ventajosamente para aislamientos eléctricos. Se sumerge una bobina eléctrica en tal solución, después de lo cual la bobina, así impregnada es sometida en un horno a una temperatura de 150°C aproximadamente. De esta manera, la bobina es cocida sólidamente y se la proporciona protección mecánica, incluso a temperaturas bastante elevadas, combinado en algunos casos el tratamiento con fuerzas centrífugas. Para este fin, el tanque de inmersión deberá estar preferiblemente a una temperatura de unos 50°C ya que a esta temperatura la viscosidad de la solución es suficientemente baja para que penetre por completo en la bobina apretadamente enrollada y asegura así una adecuada cocción. Los productos que proporcionan películas duras y al mismo tiempo tenaces han demostrado ser particularmente adecuados para este fin. Ejemplos de tales productos son los que pueden obtenerse, entre otras formas, mediante reacción de derivados glicinos del 4,4'-diaminodifenilmetano con diisocianato de 2,4-tolueno. El índice de cocción de tal laca a 155°C es de 3,2, medido de acuerdo con VDE 0360.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

La misma solución de laca puede aplicarse también como laca de cobertura sobre bobinas ya impregnadas y cocidas, a fin de aumentar mas la resistencia mecánica de las mismas.

25.

Ordinariamente se requiere un material flexible para la preparación de tejidos impregnados, del tipo usado como materiales de vendaje o como tubería

30.



- aislante. Un material de este tipo puede obtenerse usando diisocianatos cicloalifáticos o alifáticos que incluyan una cadena de carbono bastante larga y por consiguiente bastante lábil. Aunque preferiblemente se emplean para este fin productos de reacción del derivado glicino del 4,4'-diamino-difeniléter
5. con diisocianato 1,6-hexametilénico, es también posible usar diisocianatos análogamente sintetizados, por ejemplo ditioisocianato hexametilénico o 1,4'-diisocianato-dibutíléter.
- 10.

- Un importante campo de aplicación de estas polihidantoínas es el esmaltado de alambres. En este caso, los requisitos de elaboración y las propiedades del conductor eléctrico revestido con estos materiales son particularmente diversos. La solución esmaltadora ha de ajustarse a los diferentes tipos de máquinas revestidoras utilizadas. El alambre pasa generalmente a través de un baño esmaltador, después del cual se retira cualquier exceso de esmalte mediante un especial sistema de separación. Este sistema puede consistir en dos almohadillas de fieltro prensadas una contra otra, a través de las cuales pasa el alambre. Este procedimiento requiere un esmalte de viscosidad bastante baja, que puede obtenerse seleccionando un adecuado disolvente con un contenido en sólidos de hasta el 40% en peso y preferiblemente del 20 al 30% en peso. El diámetro del alambre a esmaltar es también importante. Los incrementos en el diámetro del alambre que pueden obtenerse mediante el esmaltado se exponen en las especificaciones DIN números 46453
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

29 NOV. 1968



y 46435. Las soluciones de superior viscosidad o incluso de superior contenido en sólidos se "separan" generalmente por medio de toberas separadoras metálicas.

5. El alambre pasa luego a través de un horno en el que se evapora el disolvente por la acción del calor y la película de esmalte se endurece. Este procedimiento se repite varias veces hasta obtenerse el requerido espesor de la capa. Generalmente se requieren de 6 a 8 revestimientos para este fin.

10. En un ensayo de esmaltado sobre un alambre de 0,7 mm de diámetro, el horno tiene por ejemplo una longitud de 4,2 metros y una temperatura de 400°C. El ritmo de paso del alambre a través del horno es de 6 metros por minuto. Este ritmo puede incrementarse a 10 metros por minuto sin afectar a las propiedades del resultante alambre esmaltado. Aplicando seis capas de esmalte, se obtiene un incremento de diámetro $d_2 - d_1$, donde d_2 es el diámetro del alambre esmaltado y d_1 el diámetro del alambre de cobre desnudo, de 64 milimicras, es decir la película de esmalte tiene un grosor de 32 milimicras. El alambre esmaltado así obtenido muestra una notable resistencia a la abrasión y se comporta satisfactoriamente al exponerse a un tratamiento de choque térmico. Exhibe también una elevada resistencia a la abrasión y una notable capacidad dielectrica y dureza.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Durante el ensayo de resistencia a la abrasión por el método NEMA, se completaron entre 100 y 150 raspados repetidos. El peso aplicado varió entre



550 a 600 gramos, dependiendo del espesor de la película de esmalte.

5. Si el alambre se enrolla alrededor de un mandril del mismo diámetro, es decir de 0,7 mm y se coloca la resultante espiral de alambre en un armario de calentamiento precalentado a 260°C , no es posible detectar ninguna grieta o fractura en la película de esmalte al cabo de un periodo de ensayo de 60 minutos (ensayo de choque térmico de acuerdo con DIN 46453).

10. Para determinar la temperatura de reblandecimiento de acuerdo con DIN 46453, el alambre esmaltado se coloca bajo una aguja de acero que lo cruza con un ángulo de 90° , a la que se aplica un peso de un kilogramo. Entre la aguja de acero y el cobre se aplica un voltaje de 150 voltios. Este dispositivo de ensayo se coloca dentro de un armario de calentamiento cuya temperatura se eleva a razón de 50°C por hora. En la gama de temperaturas a que se reblandece la película debido a su termoplasticidad, la aguja de acero penetra a través de la película de esmalte. El contacto directo entre la aguja de acero y el alambre de cobre crea una señal acústica que indica el final del ensayo. En todos los ensayos realizados sobre alambres esmaltados dentro de la gama de valores a que se ha hecho referencia anteriormente (400°C y 6 a 10 metros por minuto), fué posible calentar el horno a su temperatura final de 330°C sin que la película de esmalte fuese rota por la aguja de acero.

30. El voltaje de ruptura, medido sobre muestras



29 NOV. 1963

de alambre retorcidas (DIN 46453), es de 8 a 9 kV.

La dureza de la película de esmalte (DIN 46453) es de 5H. No hay cambio de dureza aun cuando el alambre esmaltado se sumerja durante 30 minutos en etanol a 50°C.

5.

Además, el alambre esmaltado no se agrieta ni se cuartea al flexionarse bajo el agua. A efectos de ensayo, el alambre es doblado alrededor de un mandril de 10 mm de diámetro en una solución de cloruro sódico al 0,5% en peso, mientras se aplica un voltaje de corriente continua de 100 voltios a través del baño de agua y del conductor de cobre. El agrietamiento o cuarteamiento iniciarían el flujo de corriente, que a su vez encendería una lampara de control interconectada.

10.

15.

En general, las soluciones de esmalte según la invención contienen adecuados disolventes o mezclas disolventes. La experiencia ha demostrado que pueden emplearse también diluyentes en ciertas cantidades.

20.

Adecuados disolventes incluyen, por ejemplo, a los hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos aromáticos clorados, hidrocarburos alifáticos, ésteres y cetonas. Son particularmente adecuados la N-alquílpirrolidona, el sulfóxido dimetílico, dimetilsulfona, dimetilformamida, dietilacetamida, fenol y cresol o mezclas de ellos.

25.

El contenido en sólidos de las soluciones puede variar dentro de amplios límites y está regido tanto por el tipo de aglutinante usado y su poder disolvente, como por el método propuesto de aplicación.

30.



- Unas soluciones con un contenido en sólidos del 10 y el 60% en peso pueden considerarse como generalmente adecuadas. Por ejemplo, se usará un contenido en sólidos del 10 al 45% en peso en esmaltes destinados a
5. revestir alambres en las máquinas esmaltadoras convencionales, dependiendo del método de aplicación y del grosor del alambre. En contraste, los esmaltes impregnadores usados para impregnar espirales tendrán generalmente un contenido en sólidos del 35 al 50%
10. en peso.

- Se ha observado también que la reacción de endurecimiento puede acelerarse mediante la adición de adecuados catalizadores, es decir puede acortarse el tiempo de reacción o disminuirse simultáneamente
15. la temperatura de horneado. Esto es importante en lo que respecta a un completo endurecimiento, en el caso de las máquinas esmaltadoras de alambre que funcionan a un ritmo particularmente elevado. Tales catalizadores incluyen compuestos organometálicos tales como por ejemplo compuestos de titanio, plomo, cobre, hierro o de las tierras alcalinas. También sería posible usar compuestos aminos y amónicos, en particular sales cuaternarias tales como por ejemplo acetato tetrametil-amónico, tereftalato tetrametilamónico y octoato de colina. Estos catalizadores se
20. usan generalmente en una relación de 0:0,05 a 3,0% basado en el contenido en sólidos del esmalte. Aunque los catalizadores pueden usarse en cantidades mayores, ello no produce ninguna ventaja evidente.

30. PREPARACION DE COMPUESTOS INICIALES



5. A) Se calientan hasta su ebullición 400 partes en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano, 200 partes en peso de carbonato cálcico y 500 partes en peso de agua y luego se añaden a gotas 488 partes en peso de cloroacetato etílico, a un ritmo ajustado al de desprendimiento de dióxido de carbono. Se produce una segunda capa orgánica que se separa mientras está todavía caliente de la solución de Cl_2Ca y se lava con agua caliente. La fase orgánica solidifica al enfriarse, se lava con etanol en un filtro al vacío y luego se recristaliza en etanol. Al secarse, se obtienen 10. 518 partes en peso de N,N'-bis-carbetoximetil-4,4'-diaminodifenilmetano, de un p.f. de $84-85^\circ\text{C}$.

15. B) Se calientan 200 partes en peso de 4,4'-diaminodifeniléter, 500 partes en peso de etanol y 140 partes en peso de potasa, a 70°C , añadiéndose luego a gotas 244 partes en peso de cloroacetato etílico, a lo largo de 4 horas. La mezcla de reacción se mantiene durante otras 4 horas a 70°C y luego se filtra en caliente, hirviéndose el residuo con mas etanol. 20. De la solución en alcohol etílico, si fuese necesario después de su concentración por evaporación, se obtienen, al enfriarse, 225 partes en peso de N,N'-bis-carbetoximetil-4,4'-diaminodifeniléter, de un p.f. de 25. 90°C .

30. C) Se hierven bajo reflujo durante 4 horas, 198 partes en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano, 186 partes en peso de ácido cloroacético, 1.000 partes en peso de H_2O y 80 partes en peso de NaOH, se enfrían, se filtrán y se lavan con agua. El producto puede re-



89 NOV. 1966

cristalizarse en agua. La producción es prácticamente cuantitativa y el p.f. es de 162°C.

EJEMPLO 1

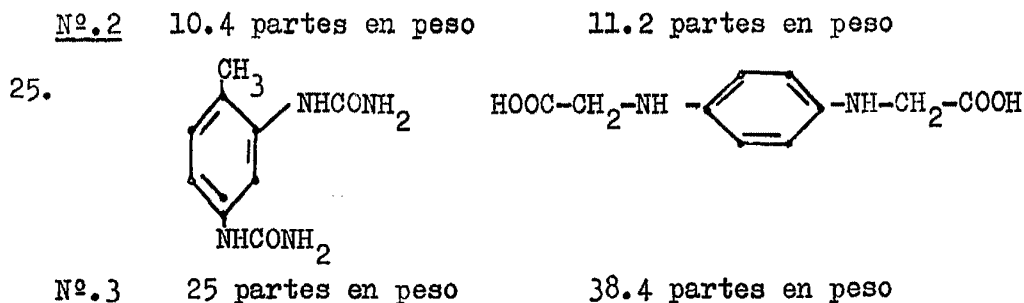
5. Se introducen 370 partes en peso de N,N'-bis-carbetoximetil-4,4'-di-aminodifenilmetano, a 150°C en 1000 partes en peso de cresol, a las que han sido previamente añadidas 250 partes en peso de 4,4'-diisocianato-difenilmetano, y se condensa luego la mezcla de reacción durante 10 horas a 210°C (o durante 20 horas a 180°C).

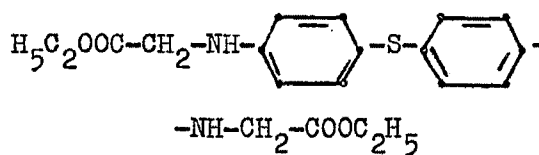
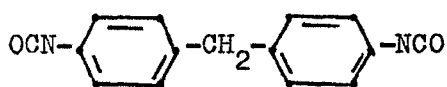
15. Después de la separación del disolvente y de un recalentamiento a 230°C, se obtiene un policondensado que no funde a temperaturas de hasta 400°C y muestra en el espectro infrarrojo las típicas bandas de absorción de las hidantoínas.

En lugar de cresol, puede usarse fenol, dimetilacetamida, dimetilformamida o N-metilpirrolidona.

EJEMPLO 2 a 15

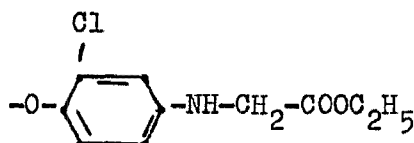
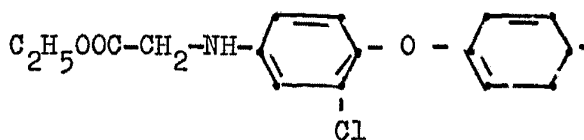
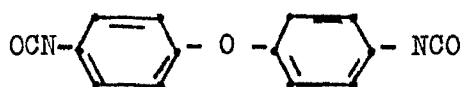
20. De manera análoga al ejemplo 1, se convierten las siguientes combinaciones (en partes por peso) mediante solución en cresol, en resinas polihidantoínas:





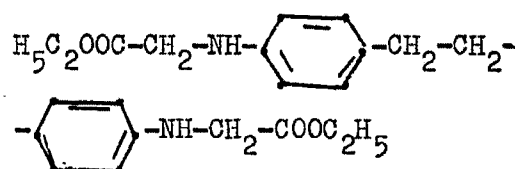
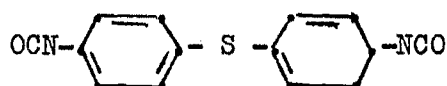
Nº.4 25.2 partes en peso

53.3 partes en peso



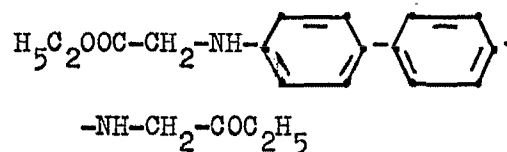
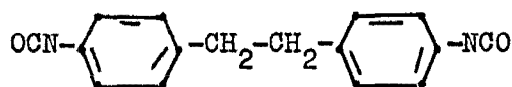
Nº.5 26.8 partes en peso

38.0 partes en peso



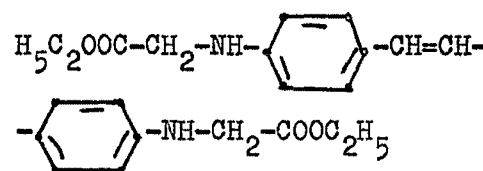
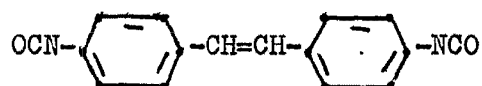
Nº.6 26.4 partes en peso

35.6 partes en peso



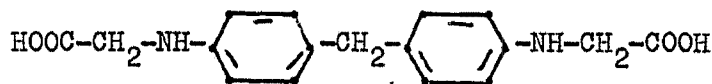
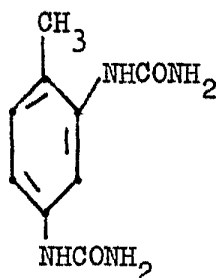
Nº.7 26.2 partes en peso

37.8 partes en peso



Nº.8 10.4 partes en peso

15.7 partes en peso



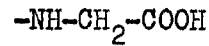
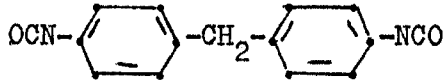
Nº.9 12.5 partes en peso

15.7 partes en peso



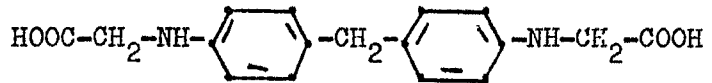
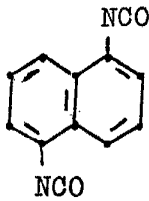
OV. 1966

- 25 -



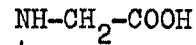
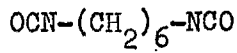
N^o 10 10.5 partes en peso

15.7 partes en peso

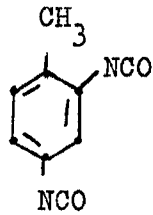
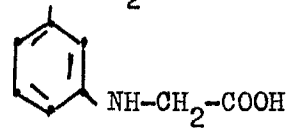


N^o 11 4.2 partes en peso

11.2 partes en peso

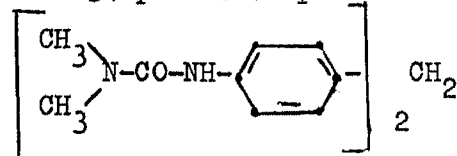
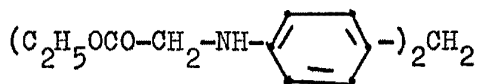


4.2 partes en peso



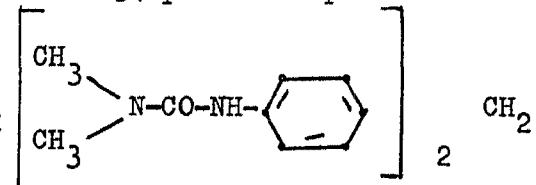
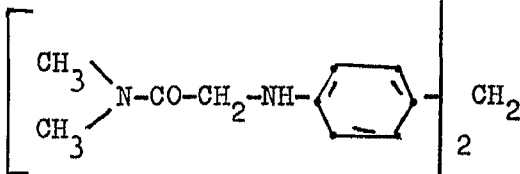
N^o 12 37 partes en peso

34 partes en peso



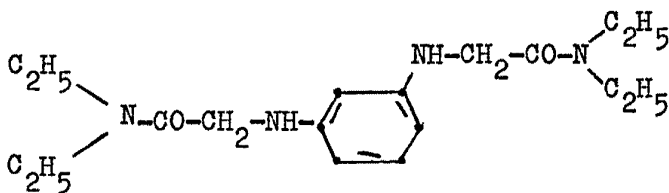
N^o 13 36.8 partes en peso

34 partes en peso



N^o 14 33.4 partes en peso

25 partes en peso





EJEMPLO 19

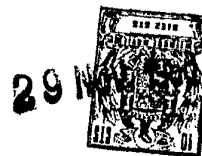
Se disolvieron 74 partes en peso de N,N'-bis-etoxicarbonilmetil-4,4'-diaminodifenilmetano, de un p.f. de 88°, purificado por recristalización en acetato etílico y etanol, en 290 partes en peso de cresol destilado y a 40°, añadiéndose en dos porciones un total de 50 partes en peso de 4,4'-diisocianato-difenilmetano. La mezcla de reacción se calentó luego durante otras seis horas a 200°. La solución obtenida (394 partes en peso) resulta tener una viscosidad de 2200 cP₂₅, después de su dilución con una cantidad igual de cresol.

La solución fue pintada sobre placas de vidrio y después de su calentamiento a 230° durante una hora, produjo una lámina elástica que no estaba transversalmente enlazada y que poseía una elevada resistencia a las temperaturas (reblandeciéndose por encima de 360°); presentaba las típicas absorciones infrarrojas de las hidantoínas.

La solución obtenida puede precipitarse también mediante tratamiento con acetona, acetato etílico o acetato de glicol-monometiléter. En este caso, se obtienen aproximadamente 105 partes en peso de un producto sólido que tiene un espectro similar al de la película calentada y puede disolverse en cresol y calentarse luego para formar de nuevo una película similar.

EJEMPLO 20

A 79,6 partes en peso de N,N'-bis-(metoxicarbonildimetilmetil)-4,4'-diaminodifenilmetano (p.f. 117°) en 302 partes en peso de cresol, se añaden a 160°C 50 partes en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano y



5. la mezcla se calienta durante 10 horas a 200°. Después de su dilución con una cantidad igual de cresol, la solución obtenida tiene una viscosidad de 650 cP₂₅ y puede elaborarse en forma de película por un método análogo al del ejemplo 19.

EJEMPLO 21

10. Se disuelven 61,6 partes en peso de N,N'-bis-(metoxicarbonildimetilmetil)-m-fenilendiamina en 261 partes en peso de cresol y se añaden 50 partes en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano a 40°C. La temperatura de la mezcla de reacción se eleva a 200°C en tres horas y se mantiene a dicha temperatura durante 5 horas. Se obtiene una solución de la polihidantoína que, después de su dilución con una parte igual de cresol, tiene una viscosidad de 185 cP₂₅ y muestra en el espectro infrarrojo las bandas de absorción típicas de una hidantoína.

EJEMPLO 22

20. Se añaden 50 partes en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano a 50°C a 30,8 partes en peso de N,N'-bis-(metoxicarbonildimetilmetil)-4,4'-diaminodifenilmetano, 37 partes en peso de N,N'-bis-etoxicarbonildimetil-4,4'-diaminodifenilmetano y 275 partes en peso de cresol; y se calienta la mezcla de reacción a lo largo de 3 horas a una temperatura de 200°, manteniéndose esta temperatura durante 3 horas. La solución, obtenida en una cantidad de 379 partes en peso, muestra en el espectro infrarrojo las bandas típicas de la hidantoína y después de su dilución con una cantidad igual de cresol, tiene una viscosidad de 419 cP₂₅.

30.

EJEMPLO 23



5. Se reaccionan 67,6 partes en peso de N,N'-bis-etoxicarbonilmetil-4,4'-diaminodifenilmetano y 10,9 partes en peso del N,N',N"-tris-(etoxicarbonilmetil)-4,4',4"-triaminotrifenilmetano, que ha sido preparado por un método análogo, de manera similar al ejemplo 21, con 50 partes en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano.

EJEMPLO 24

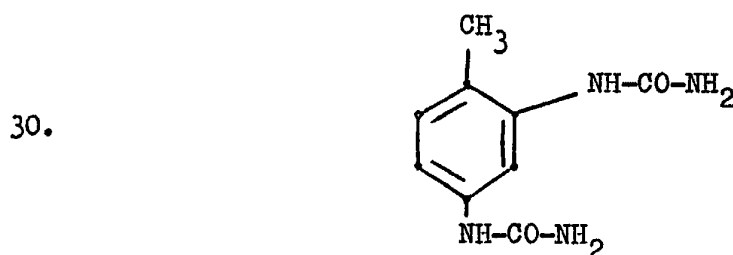
10. En un ejemplo análogo al 23, se ponen en reacción 9,15 partes en peso de N,N',N"-tris-etoxicarbonilmetil-2,4,4'-triaminotrifenilo (p.f. 102°), como componente trifuncional.

EJEMPLO 25

15. Se reaccionan primeramente 74 partes en peso de N,N'-bis-etoxicarbonilmetil-4,4'-diaminodifenilmetano en 310 partes en peso de cresol a 80° con 13,6 partes en peso de un compuesto que disocia al isocianurato-trisocianato de fenilo, cuyo compuesto se preparó a partir de diisocianato de 2,4-toluileno mediante polimerización al 50% del grupo NCO, seguido de tratamiento con fenol de un contenido en NCO del 12,4%. La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de 80° durante una hora y luego se calienta brevemente a 160°/12 mm Hg para separar el etanol formado y luego se enfría a 50°C, añadiéndose seguidamente 45 partes en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano. La solución se convierte al estado final requerido mediante calentamiento a 200°C durante 6 horas.

EJEMPLO 26

Se disolvieron 21 partes en peso de

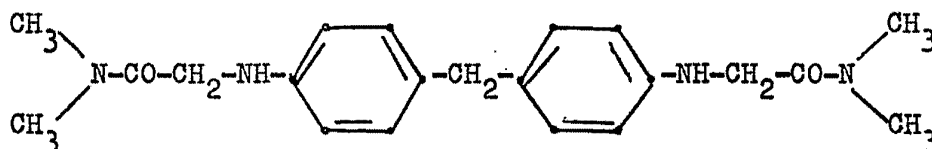




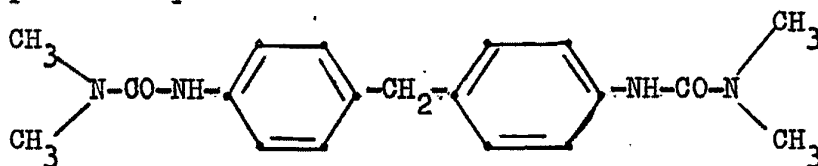
5. y 22,5 partes en peso de N,N'-bis-carboximetil-p-fenilam^u diamina, cada una de ellas , en 50 partes en peso de cre^u sol industrial. Las dos soluciones fueron mezcladas con^u juntamente y después de su aplicación a una lámina de me^u tal, se sometieron a la acción de una estufa durante una hora a 250°C. Se obtuvo una pelí^uculas lisa y resistente al rayado, dotada además de una notable resistencia a los disolventes.

EJEMPLO 27

10. Se disolvieron conjuntamente 74 partes en peso de



15. y 68 partes en peso de



20. en 200 partes en peso de cresol. A la resultante solución se añadieron 3 partes en peso de una mezcla de naftenato de plomo y octoato de cinc en una relación en peso de 2:8. Se obtuvo una solución esmaltadora pardo oscura, que se aplicó a una lámina de amianto duro. Después de aplicar la estufa durante 2 horas a 200°C, se obtuvo un reves^u timiento brillante y duro que era muy resistente a las

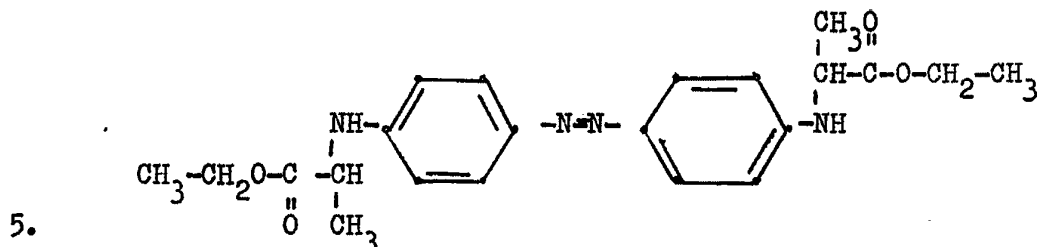
25. temperaturas elevadas.

EJEMPLO 28

Se disolvieron 42 partes en peso de



29 NOV. 1958



10. en 50 partes en peso de dimetilformamida y se añadieron 20 partes en peso de diisocianato de 2,4-toluileno a la resultante solución, con agitación y calentamiento gradual. Al completarse esta adición, se continuó el calentamiento durante 15 minutos hasta que la solución empezó a hervir suavemente. Luego se enfrió a 50°C, después de lo cual se añadió una solución de 20 partes en peso de un poliéster con un 5,5% en peso de OH y un índice de acidez de 4,1, disueltas en 40 partes en peso de cresol. El poliéster se obtuvo esterificando 2 moles de ácido adípico, 2 moles de ácido tereftálico, 3 moles de 1,1,1-trimetilolpropano y 2 moles de etilenglicol. La solución esmaltadora así obtenida fue adicionalmente diluída con 33 partes en peso de acetato de etiléter o metíletilenglicol y se aplicó mediante "revestimiento por inmersión" a una lámina de acero fuertemente estirada. Después de que se hubo evaporado la mayor parte del disolvente a temperatura ambiente, la solución fué sometida a calor durante 1,5 horas a 180°C en un horno. Se obtuvo una película elástica, resistente al calor y brillante, de notable dureza superficial.
- 25.

EJEMPLO 29

30. Se disolvieron separadamente en 250 partes en peso de cresol, 105 partes en peso de diisocianato de 1,5-naftaleno y 157 partes en peso de N,N'-bis-carboximetil-



- 4,4'-diaminodifenilmetano. Las resultante soluciones se usaron para impregnar un lienzo de vidrio. Este lienzo fué primeramente secado en aire y luego precondensado durante unos 10 minutos a 120°C. Se dispusieron varios
5. de tales lienzos uno encima de otro y se colocaron en una prensa para endurecerlos bajo presión y calor. La presión no debe exceder de 50 kg/cm² durante los dos priperos minutos, aunque después puede elevarse hasta 150 kg/cm² aproximadamente. La temperatura de la prensa
10. era de 180 a 200°C. El tiempo total de prensado dependió del espesor del laminado, es decir del número de capas. En el caso de una "oblea" de 3 mm aproximadamente de es

pesor, el tiempo de prensado fué de 10 minutos. De esta manera, se obtuvo un laminado macizo y resistente al ca-

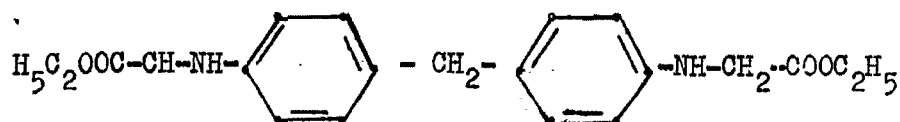
15. lor, de notables resistencia a la flexión y resistencia a los impactos.

EJEMPLO 30

- Se añadieron 100 partes en peso de dimetilforma
20. mida a la solución enlacadora según el ejemplo 29. Se se caron obleas de mica laminar, humedecidas con la resul- tante solución, a una temperatura ligeramente superior (50 a 70°C). Las obleas de mica así enlacadas fueron uni
25. das conjuntamente del modo habitual y endurecidas entre placas pulimentadas de una prensa a una temperatura de 180 a 200°C. Se obtuvieron placas de mica laminada que mostraron una notable resistencia a las elevadas tempera
- turas, acoplada a unas notables propiedades de aislamien
- to eléctrico.

EJEMPLO 31

30. Se disolvieron 370 partes en peso de



5. en 400 partes en peso de dimetilformamida. A la resultante solución se añadieron 180 partes en peso de diisocianato de 1,6-hexametileno y 100 partes en peso de un poliéster con un 5% en peso de grupos OH y un índice de acidez de 1,2, disueltas en 300 partes en peso de acetato de etilenglicol. El poliéster se obtuvo esterificando 3 moles de ácido adípico, 1 mol de 1,1,1-trimetilolpropano y 3 moles de butilenglicol. Esta mezcla fue calentada durante 4 horas a 130°C y luego enfriada. Se diluyó adicionalmente con 1000 partes en peso de una mezcla disolvente de 3 partes en peso de cresol, 4 partes en peso de metilisobutilcetona y 3 partes en peso de acetato de etilenglicolmetiléter.
- 10.
- 15.

Se revestió un lienzo de vidrio con esta solución de laca en un aparato adecuado y luego se endureció en un horno de túnel con una chimenea de 8 m de longitud aproximadamente, a una temperatura de 290°C. El lienzo enlacado se pasó a través del horno a razón de 1 a 2 m por minuto. Se obtuvo un lienzo enlacado flexible que mostró unas notables propiedades eléctricas, que no fueron afectadas por un prolongado envejecimiento a temperatura elevada.

25. EJEMPLO 32

Se añadieron 370 partes en peso de N,N'-bis-carbetoximetil-4,4'-diaminodifenilmetano a 150°C a una mezcla de 1000 partes en peso de cresol y 250 partes en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano y el conjunto se condensó durante 6 horas a 180°C. La resultante solu-

30.



- ción de esmalte tenía una viscosidad de 25.000 cP a 25°C y fue adicionalmente diluída con una mezcla de 570 partes en peso de xileno y 330 partes en peso de cresol. Se revistió un alambre de cobre de 0,7 mm de diámetro con la
5. solución de esmalte diluída, de manera conocida, mediante seis pasadas del alambre a través de una máquina esmaltadora. El alambre esmaltado mostró buena resistencia a la abrasión y un corte por temperatura superior a 300°C.

EJEMPLO 33

10. Se añadieron 372 partes en peso de N,N'-bis-carbetoximetil-4,4'-difeníléter a 150°C a una mezcla previamente preparada de 1300 partes en peso de cresol y 236 partes en peso de 4,4'-diisocianato de difeníléter y el conjunto se condensó durante 6 horas a 180°C. Después de
15. enfriarse, se añadieron 600 partes en peso de xileno y la resultante solución de esmalte se usó para esmaltar un alambre de cobre de la manera descrita en el ejemplo anterior. El alambre de cobre revestido poseía una buena resistencia al choque térmico, un corte por temperatura superior a 330°C y una notable resistencia a la abrasión.
- 20.

EJEMPLO 34

- Se añadieron 34,6 partes en peso de una solución en cresol de un compuesto epóxido con un equivalente epóxido de 1700 a 2000, preparado mediante reacción de epíclorohidrina y difenilol-propano en 305 partes en peso de
25. cresol, a 660 partes en peso de la solución según el ejemplo 33.

Los alambres esmaltados, revestidos con esta solución de esmalte, eran muy elásticos.

30. Básicamente, es posible combinar resinas epóxidas

- de etilén glicol, 1 mol de 1,1,1-trimetilol-propano y 2 moles de glicerol. Luego se diluyó adicionalmente la solución mientras se agitaba con 1000 partes en peso de xileno y la resultante solución se utilizó para esmaltar
5. un alambre de cobre de 0,3 mm de diámetro, de la manera habitual. Se obtuvo un alambre esmaltado que poseía una gran resistencia a las temperaturas elevadas, una notable resistencia al choque térmico hasta los 250°C aproximadamente, una buena resistencia a la abrasión y una elevada resistencia a los disolventes, como asimismo un elevado corte por temperatura.
- 10.

EJEMPLO 36

- Se añadieron 20 partes en peso de poliéster que incluía grupos imidas, disueltas en 372 partes en peso de cresol, a 606 partes en peso de la solución preparada según el ejemplo 33. Este poliéster se preparó a 200°C en vacío a partir de 200 partes en peso de etilén glicol, 92 partes en peso de glicerol, 75 partes en peso de 3-amino-1-propanol, 109 partes en peso de dianhídrido piro melítico y 432 partes en peso de tereftálato de diglicol, en presencia de 0,4 parte en peso de PbO y 2,1 partes en peso de octoato de cinc (555 partes en peso de producto, con una viscosidad de $cP_{25} = 4950$, en forma de una solución en cresol al 33,5% en peso).
- 15.
- 20.
25. Se esmaltó un alambre de cobre de 0,5 mm de diámetro, de manera conocida, con la solución así preparada. El resultante alambre esmaltado era altamente flexible y exhibió una notable resistencia al choque térmico, un elevado corte por temperatura y una elevada capacidad dieléctrica. Su resistencia permanente a temperatura elevada
- 30.



era muy grande, es decir los datos medidos permanecieron inafectados incluso después de un prolongado almacenamiento a elevada temperatura.

EJEMPLO 37

5. Se mezclaron 500 partes en peso de la solución esmaltadora preparada según el ejemplo 34, con 250 partes en peso de una solución de un condensado que contenía grupos imidas y amidas y que fue preparado como sigue.

10. Se calentó una mezcla de 40 partes en peso de 4,4'-diaminodifeniléter y 38,4 partes en peso de anhídrido del ácido trimelítico, durante 6 horas, a 150-205^oC, en un recipiente a presión cerrado. Después de enfriarse, se abrió el recipiente de reacción, después de lo cual se calentó de nuevo su contenido durante 30 minutos a 220^oC

15. en presencia de nitrógeno, bombeado al interior a la presión atmosférica normal. El resultante producto de condensación se disolvió en 285 partes en peso de una mezcla de sulfóxido dimetílico y dietilacetamida, en una relación en peso de 1:1.

20. Un alambre de cobre de 0,5 mm de diámetro, esmaltado con esta combinación, era altamente resistente a las temperaturas elevadas y, aparte de ser altamente flexible y mostrar una elevada temperatura de reblandecimiento, mostró también una notable resistencia tanto a la abrasión

25. como al choque térmico.

EJEMPLO 38

30. Se disolvieron 74 partes en peso de un N,N'-bis-etoxicarbonilmetil-4,4'-diaminodifenilmetano (p.f. 88^oC), purificado por recristalización a partir de acetato etílico y etanol, en 290 partes en peso de cresol destilado y

se añadieron las resultantes soluciones en dos porciones a 40°C a un total de 50 partes en peso de 4,4'-diisocianato de difeniletano. La resultante mezcla se calentó luego durante 6 horas a 200°C. La resultante solución (394 partes en peso) tenía una viscosidad de 2200 cP₂₅ después de su dilución con una cantidad equivalente de cresol.

Los sólidos de la solución así obtenida podrían precipitarse además mediante esterificación con acetona, acetato etílico o acetato de monometiléter-etilenglicol.

10. De esta manera, se obtuvieron aproximadamente 105 partes en peso de un producto sólido que pudo redisolverse para formar una solución de cresol similar.

Se obtuvo una solución adecuada para esmaltar alambres de cobre diluyendo la citada solución de cresol al 30% en peso a un contenido en sólidos del 20% en peso, con una mezcla disolvente de xileno/cresol en una relación en peso de 1:1. Esmaltando como en el ejemplo 33, se produjeron alambres esmaltados de notable flexibilidad, elevada resistencia tanto al choque térmico como a los disolventes, elevado punto de reblandecimiento y notable resistencia a la abrasión.

EJEMPLO 39

Se añadieron 50 partes en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, a 60°C, a 79,6 partes en peso de N,N'-bis-(metoxicarbonil dimetilmetil)-4,4'-diaminodifenilmetano (p.f. 117°C), en 302 partes en peso de cresol y la resultante mezcla se calentó durante 10 horas a 200°C. Después de su dilución con una cantidad equivalente de cresol, la solución resultante tenía una viscosidad de 650 cP₂₅.

30. Después de enfriarse, se añadió una solución de



- 150 g del poliéster de ácido tereftálico preparado como en el ejemplo 36, en 550 g de cresol, a 500 g de la solución al 30% en peso así obtenida. Se disolvieron 1,5 g de polímero de titanato butílico en 20 cm³ aproximadamente de cresol y la resultante solución se calentó brevemente. Al enfriarse, se añadió la solución a la de esmalte y la resultante mezcla se utilizó para esmaltar un alambre de cobre. Aparte de una notable resistencia al choque térmico y un elevado punto de reblandecimiento, el alambre así esmaltado exhibió también una notable capacidad de enrollado, que no resultó afectada por un envejecimiento de 14 días a 200°C.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 40

- Se disolvieron 6,5 partes en peso de N,N'-bis-(metoxicarbonildimetilmetil)-m-fenilendiamina en 261 partes en peso de cresol, seguido de la adición a la resultante solución, a 40°C, de 50 partes en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano. Se elevó la temperatura durante 3 horas a 200°C y se mantuvo a este nivel durante otras 6 horas. Se obtuvo una solución de una polihidantoína que después de su dilución con una cantidad equivalente de cresol, tenía una viscosidad de 185 cP₂₅ y cuyo espectro infrarrojo mostró las bandas de absorción típicas de una hidantoína. Se añadieron 50 partes en peso de un poliéster de ácido adípico, ácido tereftálico, trimetilol-propano y etilenglicol (preparado como en el ejemplo 28) en 180 partes en peso de cresol, a 500 partes en peso de la solución en cresol al 30% en peso. La resultante solución fué diluída con 150 partes en peso de acetato de etilenglicol. La solución esmaltadora así obtenida se aplicó a
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



29 MAR 1956

una lámina de metal y después de su evaporación, se sometió a la acción de una estufa durante 1,5 horas, entre 180 y 200°C. La resultante película resistente al calor tenía una superficie extremadamente dura.

5.

EJEMPLO 41

Se añadieron 50 partes en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, a 50°C, a 80,8 partes en peso de N,N'-bis-(metoxicarbonildimetilmetil)-4,4'-diaminodifenilmetano, 37 partes en peso de N,N'-bis-etoxicarbonil-4,4'-diaminodifenilmetano y 275 partes en peso de cresol. Luego se elevó la temperatura durante un periodo de tres horas a 200°C y se mantuvo a este nivel durante otras tres horas. La resultante solución, obtenida en una cantidad de 379 partes en peso, mostró las características bandas de la hidantoína en el espectro infrarrojo y, después de su dilución con una cantidad equivalente de cresol, tenía una viscosidad de 419 cP₂₅.

10.

15.

20.

Esta solución, diluida con cresol a un contenido en sólidos del 20% en peso, se usó para esmaltar alambres de cobre. Los alambres así esmaltados tenían una notable resistencia al choque térmico, eran extremadamente duros y tenían un punto de reblandecimiento superior a 330°C.

EJEMPLO 42

Se reaccionaron como en el ejemplo 41, 67,6 partes en peso de N,N'-bis-etoxicarbonilmetil-4,4'-diaminodifenilmetano y 10,9 partes en peso del N,N',N''-tris-(etoxicarbonilmetil)-4,4',4''-triaminotrifenilmetano, análogamente preparado, con 50 partes en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano.

25.

30.

La solución así obtenida se diluyó con cresol a



5. un contenido en sólidos del 22% en peso y se usó luego en la forma ya descrita para esmaltar alambre de cobre de 0,7 mm de diámetro. Los resultantes alambres esmaltados tenían una superficie extremadamente dura y un elevado corte por temperatura, superior a 330°C.

EJEMPLO 43

10. Se usaron 9,15 partes en peso de N,N',N''-tris-(etoxicarbonilmetil)-2,4,4'-triaminotrifenilo (p.f. 102°C) como componente trifuncional en un ejemplo similar al 42.
15. Después de su dilución con cresol a un contenido en sólidos del 22% en peso, se usó la solución para esmaltar un alambre de cobre de 0,7 mm de diámetro. El resultante alambre esmaltado tenía una dureza de 5H. No hubo ningún descenso en este valor incluso después de sumergirse el alambre esmaltado durante 30 minutos en etanol a 50°C. Aparte de su elevada resistencia a la abrasión, el alambre esmaltado resultó tener también un elevado corte por temperatura.

EJEMPLO 44

20. Se reaccionaron primeramente 74 partes en peso de N,N'-bis-etoxicarbonilmetil-4,4'-diaminodifenilmetano, a 80°C, en 310 partes en peso de cresol, con 13,6 partes en peso de un isocianurato-triisocianato de fenilo encubierto, preparado a partir de diisocianato de 2,4-toluileno mediante polimerización de la mitad de los grupos NCO, seguido de tratamiento con fenol que contenía un 12,4% en peso de grupos NCO. La temperatura se mantuvo durante una hora a 80°C y luego se elevó brevemente a 160°C/12 mm Hg a fin de separar el etanol formado. Luego se enfrió el producto a 50°C, después de lo cual se añadieron otras 45 par
- 25.
- 30.



tes en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano. La solución fué finalmente calentada durante 6 horas a 200°C.

5. La resultante solución se diluyó con cresol a un contenido en sólidos del 22% en peso. Un alambre esmaltado, revestido con este material, mostró una elevada resistencia al choque térmico, una notable dureza y una elevada resistencia a los disolventes. El corte por temperatura fué superior a 330°C, mientras que la resistencia a la abrasión ascendió a 100 raspados repetidos.

10. EJEMPLO 45

15. Se añadieron 37,5 partes en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, a 50°C, a 74 partes en peso de N,N'-bis-etoxicarbonilmetil-4,4'-diaminodifenilmetano y 260 partes en peso de cresol, calentándose la resultante mezcla durante 2 horas a 200°C. La resultante solución tenía una viscosidad de 118 cP₂₅.

20. A 238 partes en peso de la solución resultante se añadió una solución enfriada de 5,2 partes de un triisocianato, estabilizado con cresol, que fué preparado trimerizando diisocianato de toluileno, en 40 partes en peso de cresol. La solución se diluyó adicionalmente mediante la adición de otras 142 partes en peso de cresol. Un alambre de cobre esmaltado con esta solución mostró una notable resistencia tanto a la abrasión como a los disolventes y presentó un corte por temperatura superior a 330°C.

25. EJEMPLO 46

30. Se calentaron a 80°C 74 partes en peso de N,N'-bis-etoxicarbonilmetil-4,4'-diaminodifenilmetano y 145 partes en peso de acetato eter monometílico de etiléntrico. Luego se introdujeron 50 partes en peso de 4,4'-diisocia



1908

nato de difenilmetano. La mezcla se reflujo durante 6 horas, con el resultado de la formación de una solución homogénea (260 partes en peso).

- Una espiral de alambre preparada de acuerdo con VDE 0360, para 21, se sumergió en la solución. Después de su retirada del tanque de impregnación, se dejó escurrir todo exceso de solución de la espiral de alambre. Al mismo tiempo, se evaporó la mayor parte del disolvente. La espiral así revestida fué sometida a calor en un horno, empezando a 120°C. Se elevó gradualmente la temperatura a 160°C durante un periodo de dos horas. Luego se mantuvo la espiral a esta temperatura durante otras ocho horas. Seguidamente se sumergió durante un segundo tiempo y se sometió a calor exactamente de igual manera que antes. La espiral así impregnada tenía un índice de cocción de 3,2 a 155°C, medido de acuerdo con VDE 0360, para 21.

EJEMPLO 47

- a) Se diluyeron con 290 partes en peso de cresol, 68,4 partes en peso de un N,N'-bis-(metoxicarbonilmetil)-4,4'-diaminodifenilmetano, p.f. 118-119° (a partir de acetona), preparado mediante condensación de 4,4'-diaminodifenilmetano con formaldehído/ácido hidrocianico, seguido de hidrolisis ácida con metanol. Luego se añadió una parte en peso de endoetilénpiperazina, seguido de la introducción, a 25°C, de 50 partes en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano. Se dejó reposar la mezcla a temperatura ambiente durante seis días y luego se calentó durante seis horas a 200°C, obteniéndose 396 partes en peso de un producto que, después de su dilución con una cantidad equivalente de cresol, tenía una viscosidad de 3220 cP₂₅.

- b) Se añadieron 2 partes en peso de dimetilbenzilamina, una parte en peso de trietilamina ó 2 partes en peso de N-metilmorfolina, en lugar de una parte en peso de endoetilénpiperazina. Se obtuvieron prácticamente las mismas viscosidades.

5. Una solución preparada de acuerdo con el ejemplo 47 a o de acuerdo con el ejemplo 38, se aplicó con un grosor predeterminado, por medio de un dispositivo suministrador, a un soporte resistente al calor, que comprendía por ejemplo metal o vidrio y del que pudo separarse fácilmente la película terminada. El disolvente se evaporó calentando a 150-200°C y la película terminada se desprendió del soporte.

10. La película producida de esta manera mostró unas notables propiedades mecánicas y una elevada estabilidad térmica bajo carga. Fundió a temperaturas superiores a 350°C.

EJEMPLO 48

20. Se diluyeron 80 partes en peso de una solución de cresol preparada de acuerdo con el ejemplo 39 con 20 partes en peso de tolueno y se combinaron con 60 a 120 partes en peso de una suspensión consistente en una parte en peso de polvo de aluminio (en forma de pasta) y una parte en peso de cresol/tolueno (1:1). La suspensión se agitó luego con una barra de vidrio. Seguidamente se añadieron de 15 a 30 partes en peso de cresol/tolueno (1:1).

25. Después de exponerla al aire durante un periodo suficientemente prolongado, el metal laminar esmaltado, se coció a 250°C durante 45 minutos. Después de calentarse a 400°C y de exponerse subsiguientemente a una atmósfe
- 30.



ferá de SO_2 (ensayo de Kesternich), el metal laminar esmaltado con el producto obtenido, y cocido, mostró buenas propiedades.

EJEMPLO 49

5. a) Se calientan a 80°C 198 partes en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano, 200 partes en peso de carbonato cálcico y 1500 partes en peso de agua, añadiéndose a gotas, a esta temperatura, 244 partes en peso de cloroacétato de etilo. La temperatura se mantiene a 80°C durante otras dos horas y se añaden a gotas seguidamente otras 217 partes en peso de clorofórmato de etilo. Después de que ha terminado el desprendimiento de dióxido de carbono, se separa la fase orgánica de la solución acuosa de cloruro cálcico, se lava varias veces con agua caliente y se incorpora con partes en peso aproximadamente iguales de etanol. Precipitan pequeñas cantidades de 4,4'-bis-(N-carbetoximetilamino)-difenilmetano. Después de concentrar la solución etanólica, queda un residuo viscoso consistente en el deseado 4,4'-bis-(N-carbetoximetil-N-carbetoxi)-difenilmetano, cuyo espectro infrarrojo es claramente idéntico a la estructura supuesta.
- 10.
- 15.
- 20.
25. b) Se calientan a 200°C en un matraz del tipo agitador, bajo una atmósfera de nitrógeno, 51,4 partes en peso del derivado de glicina obtenido según el ejemplo 49 a y 19,9 partes en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano. Destilan pequeñas cantidades de etanol. Se eleva la temperatura lentamente a lo largo de 10 horas a 250°C y se mantiene esta temperatura hasta que la masa apenas puede agitarse ya. Mediante la adición de cresol, se forma una solución al 30. 35% que muestra claramente en el espectro infrarrojo las



absorciones típicas de una configuración de hidantoína.

c) En lugar de diaminodifenilmetano, pueden emplearse en el ejemplo 49 b 20,1 partes en peso de 4,4'-diaminodifeniléter ó 10,8 partes en peso de p-fenilendiamina.

5.

d) Las soluciones de polihidantoínas en cresol que se obtienen por los métodos antes indicados pueden usarse mecánicamente en el esmaltado de alambre de cobre y producen revestimientos aislantes y resistentes a las temperaturas.

10.

EJEMPLO 50

a) Se calientan a 70°C 280 partes en peso de 1,3-bis-(N-carbetoximetilamina)-benceno, con 1000 partes en peso de agua y 100 partes en peso de carbonato cálcico. Luego se añade a gotas 217 partes en peso de clorofórmato de etilo. La elaboración, que se lleva a cabo de forma análoga a la del ejemplo 49 a, produce el deseado 1,3-bis-(N-carbetoximetil-N-carbetoxiamina)-benceno, que se identifica por el espectro infrarrojo.

15.

b) Análogamente al ejemplo 49 b, se condensan 42,4 partes en peso de los derivados glicinos obtenidos según el ejemplo 50 a, con 19,9 partes en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano, para formar un polímero que contiene grupos hidantoínicos, que se materializa en forma de una solución en cresol al 40% y se usa, por ejemplo, para esmaltar metal laminar. Los revestimientos así obtenidos corresponden a los revestimientos de polihidantoínas obtenidos según los ejemplos anteriores.

25.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del in-

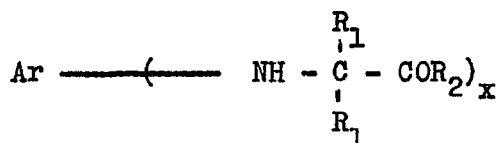
vento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS DE HIDANTOINA", caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

1.- Procedimiento para preparar polímeros de hidantoínas, caracterizado porque comprende el calentamiento a una temperatura de 80 a 500°C de una mezcla de un compuesto de glicina de fórmula general

15.



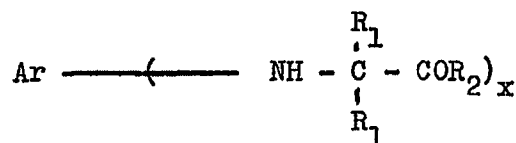
en la que Ar representa un radical aromático, R₁ representa hidrógeno o alquilo, R₂ representa el radical hidroxilo, un grupo amino, un grupo alquilamino, dialquilamino, alcoxilo o aroxilo y x es un número entero comprendido entre 2 y 4, y un diisocianato y poliisocianato aromáticos.

20.

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende el calentamiento a una temperatura de 80 a 500°C de una mezcla de un compuesto de glicina de fórmula general

30.

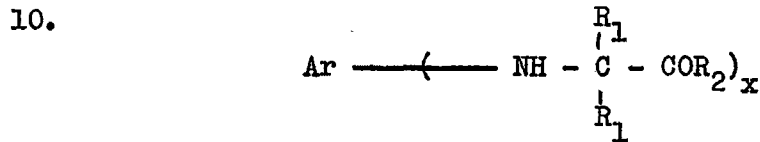


en la que Ar representa un radical aromático, R₁ repre-



5. senta hidrógeno o alquilo, R_2 representa el radical hidroxilo, un grupo amino, un grupo alquilamino, alcoxilo y aroxilo y x es un número entero comprendido entre 2 y 4, y un diisotiocianato y poliisotiocianato aromáticos y sus derivados.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende el calentamiento a una temperatura de 80 a 500°C de una mezcla de un compuesto de glicina de fórmula general



en la que Ar representa un radical aromático, R_1 representa hidrógeno o alquilo, R_2 representa el radical hidroxilo, un grupo amino, alquilamino, dialquilamino, alcoxilo y aroxilo y x es un número entero comprendido entre 2 y 4, y un diisocianato y polisocianato aromáticos, en presencia de un disolvente orgánico.

20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende el calentamiento a una temperatura de 80 a 500°C de una mezcla de un compuesto de N-carboxi-glicina de fórmula



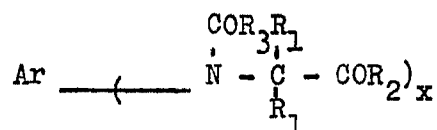
en la que Ar representa un radical aromático, R_1 representa hidrógeno y alquilo, R_2 representa el radical hidroxilo, un grupo amino, alquilamino, dialquilamino, alcoxilo y aroxilo y x es un número entero comprendido entre 2 y 4, y una diamina alifática, cicloalifática o aromática.

30.



5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende el calentamiento a una temperatura de 80 a 500°C de una mezcla de un compuesto de N-carboxi-glicina de fórmula

5.



en la que Ar representa un radical aromático, R₁ representa hidrógeno y alquilo, R₂ representa el radical hidroxilo, un grupo amino, alquilamino, dialquilamino, alcoxilo y aroxilo y x es un número entero comprendido entre 2 y 4, y una diamina alifática, cicloalifática o aromática, en presencia de un disolvente orgánico inerte.

10.

15.

6.-" Procedimiento para preparar polímeros de hidantoína", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de cuarenta y nueve hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 NOV. 1955

FABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GÓMEZ AC I D Y C. S. A.
p. p. Firmada: A. GARCIA BRAVO