



PATENTE DE INVENCION

Le A 9776-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de polihidantoinas"

- - - - -

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

- - - - -

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de polihidantoinas.

Se ha descubierto que se obtienen las polihidantoinas si los derivados polifuncionales de las N-carboxi-glicinas se calientan con poliami-

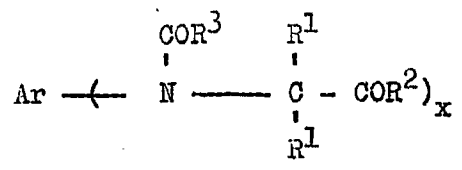
5.



nas, en caso dado en un disolvente orgánico, a temperaturas hasta 500°C.

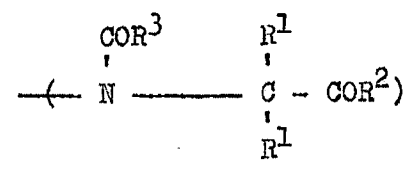
Los derivados glicínicos en el sentido de la presente invención son los compuestos de fórmula general

5.



En la fórmula general significan Ar un resto aromático, R¹ hidrógeno o alquilo, R² OH, un radical amino, un radical alquilamino, un radical dialquilamino un radical alcoxi o aroxi, R³ un radical dialquilamino, alcoxi o aroxi y x un número entero entre 2 y 4. Por lo tanto, a los derivados glicínicos a emplear según la presente invención se les impone la condición de que deben contener por lo menos dos veces en la molécula el resto

10.



15.

Los restos aromáticos son especialmente los restos derivados del benceno, azobenceno, naftalina, antraceno, trifenilmetano, difenilo, difenilmetano o difeniléter. Estos restos pueden estar también sustituidos una o varias veces, por ej. por radicales alquilo (metilo), halógeno (cloro), nitro, alcoxi (metoxi), dialquilamino (dimetilamino), acilo

20.



- (acetilo), carbalcoxi (carbometo- ó etoxi) y ciano. Se dá preferencia a los derivados de benceno, naftalina, difenilmetano o difeniléter en caso dado sustituidos una o varias veces por funciones de metilo y/o cloro. La preparaci3n de los derivados glicínicos a emplear segun la presente invenci3n como materiales de partida de efectúa segun métodos en principio conocidos. Mediante reacci3n directa de poliaminas aromáticas correspondientes con ácido prúsi-
5. co y aldehidos o bien cetonas bajo ulterior transformaci3n del radical nitrilo en una funci3n carboxílica deseada, por ej. ácido carboxílico, éster o amida, o mediante condensaci3n de las poliaminas aromáticas con ácido halogenoacético o sus derivados se
10. forman los derivados glicínicos de base con una funci3n NH libre, que a continuaci3n se pueden transformar con un clorocarbonato de alquilo o arilo en los materiales de partida deseados. Las reacciones con el ácido halogenoacético o bien sus derivados y los
15. derivados del ácido clorocarbónico se efectúan aqui segun la reacci3n de Schotten-Baumann, por ej. en disolventes orgánicos tales como etanol, metanol, acetona o benceno, pero también en medio acuoso bajo empleo simultáneo de aceptores de ácido, tales como
20. aminas terciarias (piridina, trietilamina), amina de partida en exceso, sosa, potasa, hidróxido sódico, hidróxido potásico, óxido de calcio o carbonato de calcio.

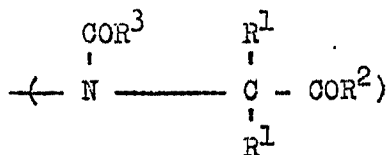
- Detalles de esta etapa de reacci3n así
30. como de los materiales de partida a emplear se han



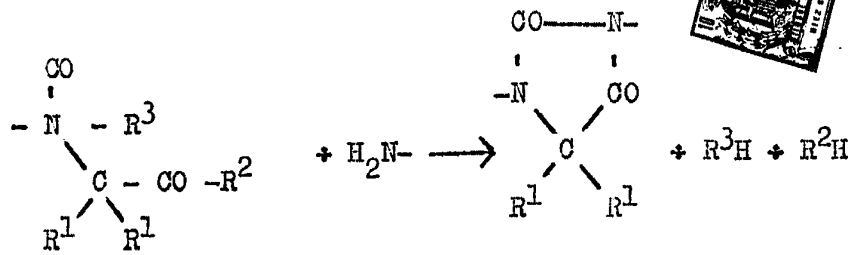
descrito con detalle en la patente alemana solicitud F 45 602 IVb/39c).

5. La ulterior condensación con el clorocarbonato de alquilo o arilo, por ej. con el clorocarbonato de metilo, etilo, propilo, fenilo o toliilo se efectúa bajo condiciones prácticamente idénticas. Aquí se pueden reunir también las distintas etapas del procedimiento, por ej. las reacciones de condensación con los derivados del ácido cloroacético
10. y los derivados del ácido clorocarbónico, consecutivamente en una sola etapa de reacción. Otra manera de obtener los derivados glicínicos a emplear según la presente invención consiste en la condensación de
15. los correspondientes ésteres del ácido carbamínico con el radical NH libre con un derivado del ácido cloroacético, por lo general a través de la sal del éster carbamínico.

20. Los derivados glicínicos polifuncionales así obtenidos, que contienen por lo menos dos veces un radical



25. se hacen reaccionar, para obtener los polihidantoinas, con una poliamina primaria, es decir con un compuesto con por lo menos dos radicales amino primarios, a temperatura más elevada. La reacción se puede representar por ej. mediante el siguiente esquema de fórmulas:



5. Poliaminas adecuadas para la reacción con los derivados glicínicos arriba descritos son por ej. los compuestos alifáticos, cicloalifáticos o especialmente aromáticos con un mínimo de dos radicales amino primarios en la molécula. Como ejemplos de tales poliaminas sean mencionadas:

10. Los α, ω -diaminoalcanos con 2 hasta 18 átomos de carbono en la molécula, tales como etilendiamina, propilendiamina-1,2 y -1,3, 1,4-diaminobutano, hexametildiamina u octametildiamina, además sus productos de sustitución con alquilo y los polímeros, tales como la trimetilhexametildiamina, la dietilentriamina, la trietilentetramina o la dipropilenti-
 15. amina, los aromatos que contienen radicales aminométicos, tales como la 1,3- ó 1,4-xililendiamina, además las poliaminas aromáticas mencionadas en la preparación de los derivados glicínicos.

20. El procedimiento se realiza por lo general calentando ambos componentes, preferentemente en cantidades estequiométricas, a una temperatura más elevada para realizar así la aminólisis señalada en la ecuación de arriba. Esta reacción se efectúa



preferentemente por lo menos hacia el final bajo empleo simultáneo de un disolvente orgánico. Como disolventes son adecuados los disolventes orgánicos inertes tales como los alifáticos, aromáticos, hidrocarburos halogenados, especialmente entran en consideración las N-alquil-pirrolidonas, la dimetilformamida, la dimetilacetamida, el dimetilsulfóxido, el fenol o los cresoles.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- La condensación de los componentes se efectúa por lo general en la zona entre los 100 y 350°C, especialmente 140 hasta 280°C, preparándose primeramente sin disolvente un condensado previo cuyo peso molecular se aumenta mediante la progresión de la reacción a temperatura más elevada. La reacción de condensación se puede activar además mediante el empleo simultáneo de catalizadores ácidos, alcalinos o de metal (sosa, sosa cáustica, endoetilen-piperacina, trietilamina, ácido fosfórico, ácido p-toluenosulfónico, fenolato sódico, óxido de plomo ótetrautilato de titanio. Mediante la selección de las proporciones cuantitativas de derivado glicínico y componente amínico, así como por las condiciones de reacción, se determina el grado de condensación de los polímeros que se forman y que contienen varios radicales hidantóinicos en la molécula. Polímeros con pesos moleculares más elevados, es decir superiores a varios millares, se pueden recoger hacia finales de la condensación o también después de lograrse el grado de condensación deseado inmediatamente en un disolvente. Por



- lo general la condensación no se lleva por razones de la elaboración, hasta el estado final deseado, éste se puede ajustar después de la moldeación, la colada a una película o un folio, o después de
5. aplicar sobre un substrato, mediante un tratamiento ulterior térmico en la zona de temperatura entre 100 y 500°C, preferentemente entre 150 y 400°C. Para ello se pueden emplear simultáneamente también otros materiales polímeros, por ej. poliéster, poli-
10. amidas, poliuretanos, poliolefinas, poliacetales, poliepóxidos, poliimididas, poliamidimididas, poliéster poliimínico, poliimidisocianato, etc., que al estar presentes radicales funcionales (radicales OH ó NCO) se pueden ligar directamente con las polihidantoinas.
15. Las hidantoinas que se obtienen según el procedimiento de la invención son materiales sintéticos estables a la temperatura que, según la patente alemana solicitud F 45 600 IVc/22h) se pueden elaborar y emplear como materiales de revestimiento estables a la temperatura. Los ejemplos siguientes explican el procedimiento descrito:
20. Ejemplo 1 -
- a) 198 partes en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano, 200 partes en peso de carbonato de calcio y 1500 partes en peso de agua se calientan
25. a 80°C y a esta temperatura se gotean primeramente 244 partes en peso de cloroacetato de etilo. Se mantiene durante 2 horas a 80°C y a continuación se gotean aún 217 partes en peso de cloroformiato de etilo.
30. Terminado el desarrollo de dióxido de carbono se



- separa la fase orgánica de la solución caliente de cloruro de calcio, se lava varias veces con agua caliente y se recibe en aproximadamente las mismas partes en peso de etanol. Se obtienen así reducidas cantidades del 4,4'-bis-(N-carboetoximetil-amino)-difenilmetano. Después de concentrar por evaporación la solución etanólica queda el 4,4'-bis-(N-carboetoximetil-N-carboetoxi)-difenilmetano deseado como residuo viscoso, cuyo espectro infrarrojo concuerda unívocamente con la estructura supuesta.
5. 10. b) 51,4 partes del derivado glicínico obtenido según a) y 19,9 partes en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano se calientan primeramente en un matraz agitador bajo nitrógeno a 200°C. Se destilan aquí ya reducidas cantidades de etanol. La temperatura se aumenta ahora lentamente en el transcurso de 10 horas a 250°C y se deja a esta temperatura hasta que la masa casi no se pueda agitar. Mediante la adición de cresol se ajusta a una solución al 35% que en el espectro infrarrojo muestra las absorciones típicas de una configuración hidantoínica.
15. 20. c) En lugar de diaminodifenilmetano se pueden emplear en un ejemplo análogo a b) 20,1 partes en peso de 4,4'-diaminodifeniléter ó 10,8 partes en peso de p-fenilendiamina.
25. 30. d) Las soluciones obtenidas según los métodos de arriba de polihidantoinas en cresol se pueden emplear en la forma usual en máquinas para el lacado de alambres de cobre según la solicitud alemana F 45 600 IVc/22h y dan revestimientos ais-



lantes estables a la temperatura.

Ejemplo 2 -

5. a) 280 partes en peso de 1,3-bis-(N-carboetoximetil-amino)-benceno se calientan con 1000 partes en peso de agua y 100 partes en peso de carbonato de calcio a 70° y a continuación se gotean 217 partes en peso de cloroformiato de etilo. La elaboración se efectúa análogamente a la del ejemplo 1 a) y suministra el 1,3-bis-(N-carboetoximetil-N-carboetoxi-amino)-benceno idéntificado en el espectro infrarrojo.

10. b) Análogamente al ejemplo 1 b) se condensan 42,4 partes en peso del derivado glicínico obtenido según el ejemplo 2 a) con 19,9 partes en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano a un polímero que contienen radicales hidantoino que se recoge en forma de una solución al 40% en cresol y por ej. se emplea para el lacado de chapas. Los revestimientos así obtenidos corresponden según los espectros infrarrojos medidos según el principio de reflexión a los revestimientos de polihidantoina que se obtienen según la solicitud alemana F 45 600 IVc/22 h.

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. También se hace constar que el invento

30. corresponde a una Solicitud de Patente presentada

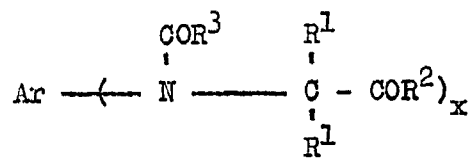


en Alemania nº F 47.845 IVd/39 c de 4 de diciembre de 1965, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIHIDANTOINAS"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

1ª - Procedimiento para la preparación de polihidantoinas, caracterizado porque los derivados glicínicos de fórmula general



15.

20.

en la cual Ar significa un resto aromático, R¹ hidrógeno o alquilo, R² hidroxilo, un radical amino, alquilamino, dialquilamino, alcoxi o aroxi, R³ un radical dialquilamino, alcoxi o aroxi y x un número entero entre 2 y 4, se hacen reaccionar con aquellos compuestos que por lo menos contengan dos radicales amino primario en la molécula.

2ª - Procedimiento para la preparación de polihidantoinas, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

996 3 DIC 65

L. GOMEZ ACED Y MODEI
p. p. Firmado E. ...