

341873

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 10 113-Sp.

16 JUN 1967



341873
Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para preparar polímeros
(tio)-hidantoinicos".

=====

Solicitante. FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

La presente invención tiene por objeto la obten-
ción de copolímeros a partir de derivados de glicina y
poliisocianatos.

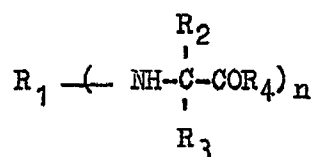
Se ha descubierto que se obtienen nuevos políme-
ros, si los derivados de glicina alifáticos o aralifáti

341873



cos y los poliisocianatos o bién los poliisotiocianatos, en caso dado con un disolvente orgánico, se calientan a temperaturas entre 80 y 500°C.

5. Derivados de glicina en el sentido de la presente invención son los compuestos de fórmula general



10. en la que R₁ significa un resto de alquilo n-valente o un resto de aralquilo alquilarilo sustituido, con por lo menos tres átomos de carbono o heteroátomos entre los grupos NH; R₂ y R₃ significan hidrógeno o restos de alquilo, que pueden estar ulteriormente sustituidos por halógeno, ciano, hidroxicarbonilo, aminocarbonilo, alcoxicarbonilo o aroxicarbonilo; R₄ significa un radical hidroxilo, amino, alquilamino, dialquilamino, alcóxilo o aroxilo; n es un número entre 2 y 4.

15. Los restos que corresponden a R₁ son especialmente los de propano, butano, dodecano, isopentano, dietiléter, tiodipropilo, dietiletenglicoléter, dipropilpolietilenglicoléter, dipropilhidroquinonéter,
20. tripropilamina, tolueno, etilbenceno, metilnaftalina, o, m, p-xileno, dietilbenceno, tetrametildifeniléter, dimetilazobenceno, tetrametildifenilo, bis-tolilmetano, tris-tolilmetano y dipropilantraceno. Estos restos pueden estar sustituidos en forma simple o múltiple
25. por ejemplo por radicales de alquilo, halógeno, nitro,



alcoxilo, dialquilamino, acilo, carbacoxilo y ciano.

Por R_2 y R_3 puede estar especialmente el hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isobutilo, cianoetilo, carbetoximetilo, carbofenoximetilo.

5. La preparación de los derivados de glicina a emplear como materiales de partida según la presente invención, es en principio conocida y se puede efectuar por ejemplo mediante reacción directa de poliaminas alifáticas o aralifáticas con ácido haloacético o sus derivados o también mediante condensación con ácido cianhídrico con aldehidos o cetonas, seguido de conversión del radical nitrilo al radical carboxilo, éster o radical amida.
10. La reacción con el ácido haloacético o sus derivados se efectúa en disolventes orgánicos (por ejemplo en etanol, metanol, acetona, benceno) o también en medio acuoso, empleando simultáneamente aceptores de ácido, tales como aminas terciarias (por ejemplo piridina, trietilamina) amina de partida en exceso,
15. sosa, potasa, bicarbonato sódico, bicarbonato potásico, hidróxido sódico, hidróxido potásico, óxido de calcio o carbonato de calcio.
20. Como ácido haloacético o sus derivados entran en consideración por ejemplo el ácido cloroacético, la cloroacetamida, la N,N-dialquilcloroacetamida (dimetil, dietil, dibutil) el cloroacetato (metilo, etilo, fenilo) el α -cloropropionato o el ácido α -cloropropiónico etc.
25. Otro método consiste en la condensación de las poliaminas con cianuros (NaCN , KCN) y compuestos oxo
- 30.

- 4 -
341873



(formaldehído, acetona, acetofenona) bajo adición de ácidos; los nitrilos obtenidos se pueden saponificar entonces en forma conocida a ácidos carboxílicos o transformar directamente con alcohol/HCl en éster.

5. Otros procedimientos consisten en la transformación de los derivados de glicina ya preparados, por ejemplo en una esterificación del ácido libre o en una aminólisis de los ésteres.

10. Los derivados de glicina adecuados como producto de partida para el procedimiento de la presente invención se obtienen también por adición molecular de poliaminas a ácidos carboxílicos insaturados adecuados, tales como a maleato de dietilo o maleato de nitrilfenilo.

15. Como poliaminas entran en consideración los compuestos con por lo menos dos radicales amino alifáticos o aralifáticamente ligados, que pueden estar separados entre sí por lo menos por tres átomos de carbono o heteroátomos. Como ejemplo de tales poliaminas sean mencionados:

20. 1,3-diamino-propano, hexametilendiamina. 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano, bis- $\sqrt{1}$ -aminopropil-(3) $\sqrt{7}$ -éster, bis-tioaminoetilo, bis-(amino-propoxi)-etano, O,O'-bis-(amino-propil)-polietilenglicoléster, bis- $\sqrt{2}$ -amino-etil-
25. -(1) $\sqrt{7}$ -adipinato, bis- $\sqrt{2}$ -amino-etil-(1) $\sqrt{7}$ -tereftalato, o, m, y p-w,w'-xililendiamina, 4,4'-bis-(amino-metil)-difeniléster, 3,3'-bis-(amino-propil)-difenilmetano, 1,5-bis-(amino-metil)-naftalina, tris-(amino-metil-fenil)-metano, 2,2'-bis-(amino-metil)-azobenceno, 2,2',
30. 4,4'-tetra-(amino-metil)-difenilsulfona, 2,4,6-tris-

341873



(amino-metil)-triacina, 4-cloro-o-xililen-(w,w')-diamina, tetracloro-m-xililen-(w,w')-diamina, w,4-diamino-tolueno, 3, α -diamino-etilbenceno, 2,4,w-triamino-tolueno, 4,w,w-triamino-xileno.

5. Poliiso(tio)cianatos adecuados son por ejemplo los compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con por lo menos dos radicales NCO o bien NCS en la molécula.

10. Como ejemplos de tales poliisocianatos sean mencionados: los polimetilendiisocianatos $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_n-\text{NCO}$ con $n = 4$ hasta 8, los bencenodiisocianatos en caso dado alquilo sustituidos tales como el m- y p-fenilendiisocianatos, el toluilen-2,4- y -2,6-diisocianato, los etilbencenodiisocianatos, los di- y triisopropilbencenodiisocianatos, los cloro-p-fenilendiisocianatos, los difenilmetandiisocianatos, los naftilendiisocianatos, los esterisocianatos, tales como el triisocianatoarilfosfor(tio)éster o el glicol-di-p-isocianatofeniléster. Además entran también en consideración los isocianatos parcialmente polimerizados con anillos isocianuráticos y radicales NCO libres.

15. Los poliisocianatos empleados se pueden emplear también en forma de sus derivados. Aquí entran por ejemplo en consideración los productos de reacción con fenoles, alcoholes, aminas, amoniaco, bisulfito, HCl, etc. Como representantes individuales sean mencionados por ejemplo el fenol, los cresoles, el xilenol, el etanol, el metanol, el propanol, el isopropanol, el amoniaco, la metilamina, la etanolamina, la dimetilamina, la anilina, la difenilamina. Además se pueden

20.
25.
30.



341873

emplear también adictos de peso m más elevado, por ejemplo de poliisocianatos en polialcoholes tales como etilenglicol, propilenglicol, trimetilolalcano, o glicerina.

5. En lugar de los poliisocianatos mencionados se pueden emplear análogamente los tio-derivados.

- El procedimiento se realiza por lo general calentando los dos componentes de partida en un disolvente orgánico durante un período de tiempo, manteniéndose el polimerizado formado en solución. Este se puede aislar entonces mediante separación por destilación del disolvente. Las cantidades de las sustancias de partida se pueden seleccionar de manera que por cada molécula de radical NH del derivado glicínico se disponga de 0,5 hasta 10 moles de radical de isocianato o bien isotiocianato, preferentemente se emplea de 1 hasta 3 moles de isocianato o bien isotiocianato. Los disolventes adecuados para el procedimiento son los compuestos inertes a los radicales NCO, por ejemplo los hidrocarburos aromáticos, los hidrocarburos aromáticos clorados, los hidrocarburos alifáticos, los ésteres y las cetonas. Especialmente adecuados son las N-alquil pirrolidonas, el dimetilsulfóxido, el fenol, el cresol y la dimetilformamida. Al emplearse derivados de iso(tio) cianato se pueden utilizar también otros disolventes, por ejemplo alcoholes, fenoles. Pero también es posible emplear los componentes en sustancia.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Los tiempos de reacción se encuentran entre 30 minutos y 20 horas, en algunos casos especiales pueden encontrarse también por encima o por debajo. Las tempe
- 30.

341873



16 JUN 1977

- Una forma de ejecución especial del procedimiento consiste en el empleo simultáneo de poliésteres que contienen radicales hidroxilo bajo el empleo de cantidades en exceso de componente iso(tio)cianato que conduce a una combinación de formación de (tio)-hidantoína y uretano. Para esta finalidad se transforman por ejemplo mezclas del compuesto polihidroxílico, poliiso(tio)cianato(derivado) y derivado poliglicínico, en caso dado después de la condensación previa de dos de estos componentes, en un solo proceso de trabajo de finitivo simultáneo en el material sintético.
- 5.
- 10.

- Como poliésteres que contienen radicales hidroxilo se emplean los tipos conocidos, tal y como se pueden obtener de ácidos policarboxílicos, por ejemplo, ácido succínico, adípico, sebácico, ftálico, isoftálico, tereftálico, oléico y polialcoholes, por ejemplo glicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita.
- 15.

- Los polímeros que se obtienen según el procedimiento de la presente invención son materiales sintéticos resistentes a la temperatura, que se mantienen estables hasta aproximadamente 350°C y poseen destacadas propiedades mecánicas. Pueden así mismo contener los aditivos usuales para los materiales sintéticos tales como materiales de carga, pigmentos, antioxidantes, reblandecedores.
- 20.
- 25.

Ejemplo 1

- En 1000 partes en peso de cresol y 250 partes en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano se in-
- 30.

34⁹1873



5. producen, a 150°C, 260 partes en peso de N,N'-bis-carbomoximetil-hexametilendiamina y después se condensa a 200°C durante 14 horas. Después de retirar el disolvente y calentar ulteriormente a 230°C se obtiene un cuerpo policondensado de alto punto de fusión, cuyo espectro infrarrojo contiene las bandas de absorción típicas para las hidantoínas.

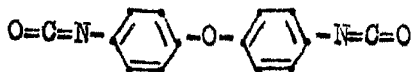
10. En lugar del cresol se pueden emplear también el fenol, la N-metilpirrolidona, la dimetilacetamida y la dimetilformamida.

Ejemplos 2 - 6

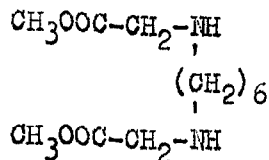
En forma análoga al ejemplo 1 se condensan los ^{derivados} mencionados a continuación en cresol a polihidantoínas.

Nr. 2

236 partes en peso.

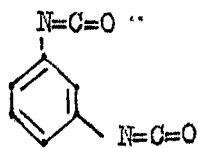


260 partes en peso.

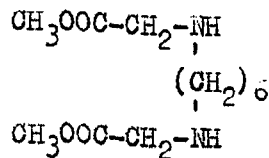


Nr. 3

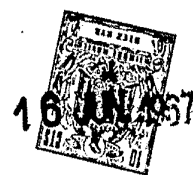
160 partes en peso.



260 partes en peso.

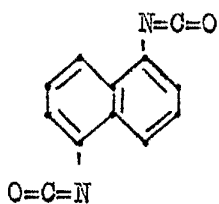


341873

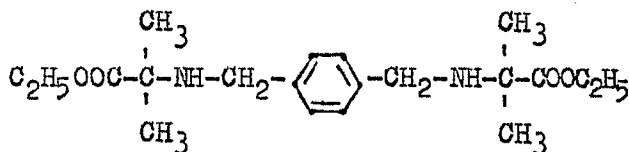


Nr. 4

210 partes en peso.

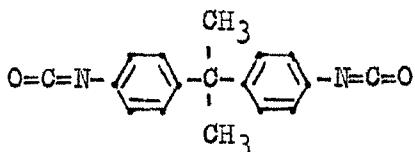


364 partes en peso.

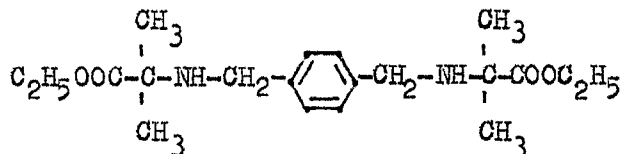


Nr. 5

278 partes en peso

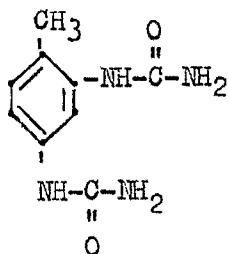


364 partes en peso

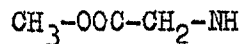
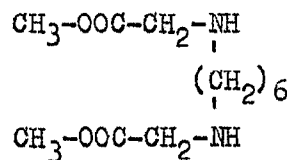


Nr. 6

208 partes en peso.



260 partes en peso.





341873

Ejemplo 7

5. a) 47,4 partes en peso de N,N'-bis-(carbometoxi-dimetil-metil)-2,4,5,6-tetracloro-m-xililendiamina se disuelven en 100 partes en peso de cresol técnico, se agregan 0,2 partes en peso de endoetilempiperacina y después se gotean 16 partes en peso de m-fenilendiisocianato, disueltos en 150 partes en peso de cresol. Después de haber agitado la mezcla durante 12 horas a 25° se calienta durante 10 horas a 200°. La solución obtenida muestra, después de diluir con la misma cantidad de cresol, una viscosidad de 310 cP_{25°}. En el espectro infrarrojo se presentan las absorciones típicas para una estructura de hidantoina.

10. b) La solución obtenida según a) se puede aplicar directamente sobre una placa de cristal o metal plano y después liberar el disolvente mediante calentamiento a 200°. Se obtiene así un material de película que, en contacto con una placa de metal de unos 350° de calor, no se deforma y que se puede emplear como folio aislante.

15. c) Vertiendo la solución de arriba en metanol se puede precipitar el polímero. Su solución en cloruro metilénico se aplica sobre un tejido de fibra de cristal y después de evaporar el disolvente se obtiene un laminado que es estable a temperaturas superiores a 350°.

Ejemplo 8

20. Análogo al ejemplo 7 se hacen reaccionar 47,4 partes en peso de la N,N'-bis-(carbometoxi-dimetil-metil)-2,3,5,6-tetracloro-p-xililendiamina con 27,8 par-

341873



tes en peso de 4,4'-diisocianato de difenilpropano-(2,2). La solución cresólica obtenida se puede mezclar con óxido de aluminio finamente repartido en proporción 1 : 1. Después de aplicar sobre una superficie de metal y evaporar el disolvente a 300° se obtiene un revestimiento estable a la corrosión y resistente a temperaturas superiores a 400°.

NOTA

10. 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 corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 18 de junio de 1966, nº F 49 500 IVd/39 c; 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, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLÍMEROS (TIO)-HIDANTOÍNICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª.- "Procedimiento para preparar polímeros (tio)-hidantoinicos", caracterizado porque comprende el calentar, a temperaturas comprendidas entre 80 y 500°C, preferentemente entre 140 y 280°C, en caso dado en un disolvente orgánico, un éster glicínico alifático o aralifático y poliiso-(tio)-cianatos.

30. 2ª.- "Procedimiento para preparar polímeros

341873



(tio)-hidantoinicos", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid

16 JUN 1947

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A. GOMEZ ACEBO Y MODEI

Firmado: F. Hernández Ruiz

