

341875

PATENTE DE INVENCIÓN

Ref: Le A 10 114-Sp.

341875



16
Memoria Descriptiva

sobre:

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

=====

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

=====

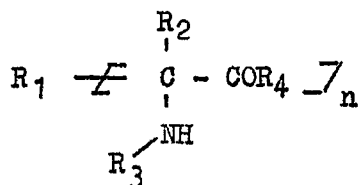
Ya es sabido que los poliiso-(tio)-cianatos
se pueden transformar en poliúreas haciéndolos reac-
cionar con compuestos que contienen radicales amino,
primarios o secundarios. Tales poliúreas poseen, sin
5. embargo, sólo una estabilidad térmica limitada, ya

341875^{- 2 -}



que los enlaces (tio)-úrea se disocian a temperaturas elevadas y se forman productos de descomposición de bajo peso molecular.

5. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se obtienen polímeros nuevos, estables a la temperatura, si los derivados de glicina polifuncionales y los poliisocianatos, o bien poliisotiocianatos, se calientan, en caso dado en un disolvente orgánico, a temperaturas entre 80 y 500°. Derivados de glicina, en el sentido de la presente invención, son los compuestos de fórmula general
- 10.



- en la que R₁ significa un resto n-valente de alquilo, cicloalquilo, alcoxiarilo, alquiltioalquilo, un resto aralquilo o un resto arilo, debiendo encontrarse entre los lugares de unión por lo menos 3 átomos; R₂ significa hidrógeno o un resto alquilo, R₃ hidrógeno, un resto alquilo, aralquilo o arilo, R₄ un radical hidroxilo, amino, alquilamino, dialquilamino, alcóxilo o aroxilo y n un número entero entre 2 y 4.
- 15.

20. Cuando R₁ es un resto de alquilo puro, entonces este resto es preferentemente un resto de alquilo de cadena recta o ramificada con 3 - 18 átomos de carbono, especialmente un resto de alquilo con 3 - 6

341875



átomos de carbono. Por lo demás son restos de alquilo preferentes aquellos con 1 - 6 átomos de carbono.

Radicales de aralquilo adecuados son, en especial, los restos derivados de fenilo o naftaleno

5. C₁ - C₆ alquil-sustituidos; los restos arilo son preferentemente los restos derivados de benceno, naftaleno y difenilo.

Los restos R₁ son preferentemente los restos de propano, dodecano, isopentano, dietiléter, dipropilsulfuro, benceno, azobenceno, naftalina, difenilo, difenilmetano, difeniléter, tolueno, o,m,p-xileno, dietilnaftalina, 4,4'-dimetildifeniléter y tris-tolilmetano. Estos restos pueden estar también sustituidos en forma sencilla o múltiple, por ejemplo por radicales alquilo, halógeno, nitro, alcoxilo, dialquilamino, acilo, carbacoxilo y ciano.

- 10.
- 15.
20. La preparación de los derivados de glicina, a emplear según la presente invención, como materiales de partida, es en principio conocida y se puede realizar por ejemplo mediante reacción directa de ácidos α -halógeno-policarboxílicos, o sus derivados, con amoniaco o aminas primarias alifáticas o aromáticas. Un ácido carboxílico adecuado como producto de partida es por ejemplo el ácido fenilen-(1,4)-bis- α -cloroacético.
- 25.

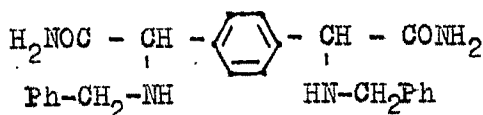
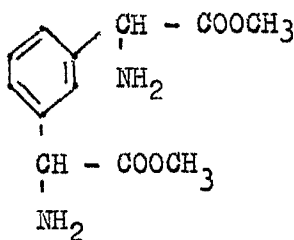
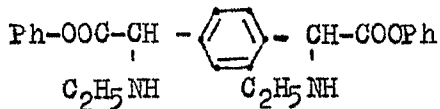
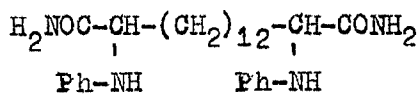
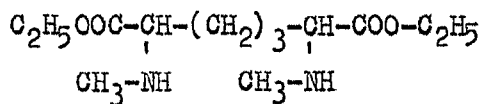
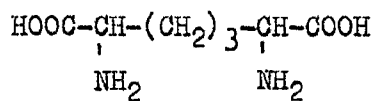
- Otro método consiste en la condensación de aldehidos polifuncionales con ácido hidrocianico y aminas adecuadas según la síntesis de Strecker; los nitrilos así obtenidos se pueden saponificar en forma conocida a ácidos carboxílicos o transformarse con alcohol/
- 30.

-4-
341875



HCl directamente en éster.

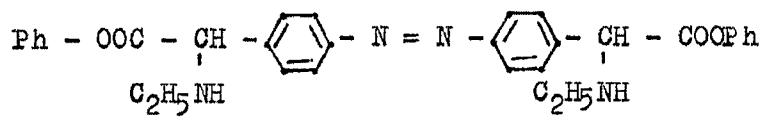
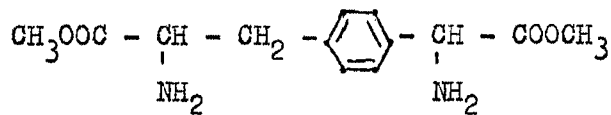
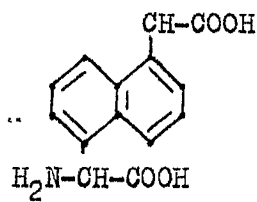
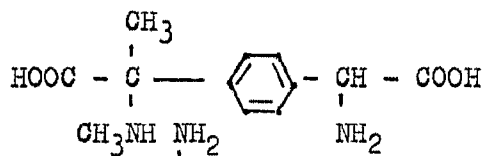
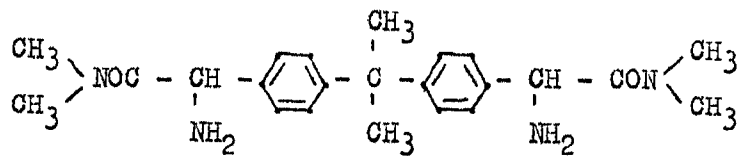
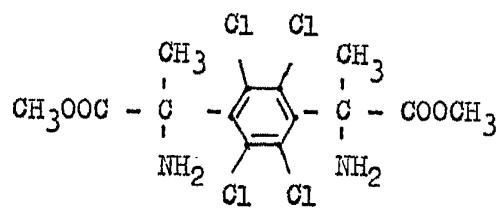
Como ejemplos de los derivados de glicina poli-
funcionales, a emplear según la presente invención co-
mo materiales de partida, sean mencionados:



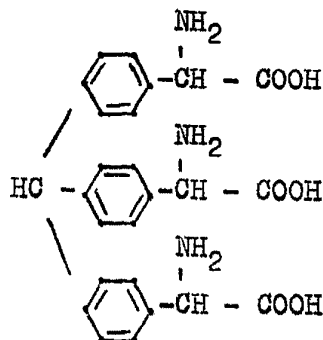
- 5 -
341875



63.11.1951



341875

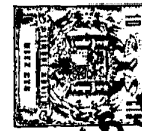


- Poliiso-(tio)-cianatos adecuados son por ejemplo los compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con por lo menos dos radicales NCO- o bien NCS en la molécula. Como ejemplos de tales isocianatos sean mencionados: el polimetilendiisocianato $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_n-\text{NCO}$ con $n = 4$ hasta 8, en caso dado bencendiisocianatos alquil-sustituidos tales como m- y p-fenilendiisocianato, toluilen-2,4- y -2,6-diisocianato, etilbencenodiisocianato, di- y triisopropilbencendiisocianato, cloro-p-fenilendiisocianato, difenilmetanodiisocianato, naftalendiisocianato, esterisocianatos tales como triisocianato-arilfofostioato o glicol-di-p-isocianatofenil-éster. Además entran también en consideración los isocianatos parcialmente polimerizados con anillos isocianuráticos y radicales NCO libres.
- 5.
 - 10.
 - 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: fenol, cresoles, xilenol, etanol, metanol, propanol, isopropanol, amoniaco, metilamina, etanolamina, dimetilamina, anili-
- 20.

341875



16 JUN 1954

na, difenilamina. Además se pueden emplear también aduc-
tos de peso molecular más elevado por ejemplo de poli-
isocianato en polialcoholes tales como etilenglicol,
propilenglicol, trimetilolalcanos o glicerina.

5. En lugar de los poliisocianatos mencionados se
pueden emplear en forma análoga los tio-derivados.

10. El procedimiento se realiza por lo general ca-
lentando los dos componentes de partida en un disolven-
te orgánico durante un largo período de tiempo, manteniendose en solución el polímero formado. Este se puede ais-
lar entonces mediante separación por destilación del di-
solvente. Las cantidades de las sustancias de partida se
pueden seleccionar de manera que por molécula de radical
NH del derivado glicínico se dispongan de 0,5 hasta 10

15. moles de radical de isocianato o bien de isotiocianato,
preferentemente se emplea de 1 hasta 3 moles de isociana-
to o bien isotiocianato. Disolventes adecuados para el
procedimiento son los compuestos inertes para los radica-
les NCO, por ejemplo los hidrocarburos aromáticos, los
20. hidrocarburos aromáticos clorados (cloriatos) los hidro-
carburos alifáticos, los ésteres y las cetonas.

25. Especialmente adecuadas son las N-alquilpirroli-
donas, dimetilsulfóxido, fenol, cresol y dimetilformami-
da. Al emplear derivados de iso(tio)cianatos se pueden
emplear también los disolventes, por ejemplo alcoholes,
fenoles. Pero también es posible reaccionar los componen-
tes en sustancia.

30. Los tiempos de reacción se encuentran entre 30
minutos y 20 horas pero pueden en casos especiales en-
contrarse por encima o por debajo. Las temperaturas de

341875



tano, poliolefina, poliacetal, poliepóxido, poliimida, poliamidimida, polimino - poliéster, poliimidoisocianato.

5. Tales materiales se pueden incorporar por mezcla a los polímeros terminados de la presente invención, pero también se pueden incorporar por copolimerización.

10. 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 (tio)-hidantoina y uretano. Para éste fin se transforman por ejemplo mezclas del compuesto polihidroxílico, poliiso(tio)cianato (derivado) y derivado poliglicínico en caso dado después de condensación previa de dos de éstos componentes,

15. en un solo proceso de trabajo definitivo y simultáneo en el material sintético.

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

25. ta.

30. Los polímeros obtenidos según el procedimiento de la presente invención son materiales sintéticos resistentes a la temperatura, que se mantienen estables hasta aproximadamente 350°C y poseen excelentes propiedades mecánicas. Pueden contener los aditivos usuales

341875

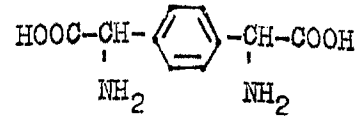
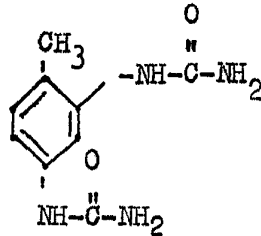


16 JUN. 1967

Nr. 4

208 partes en peso.

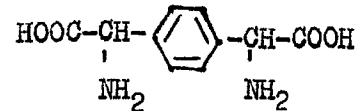
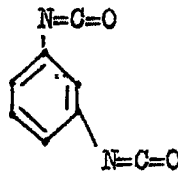
224 partes en peso.



Nr. 5

160 partes en peso.

224 partes en peso.



NOTA

- 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 49 504 IVd/39 c; acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden
- 5.
- 10.

34 12 1875

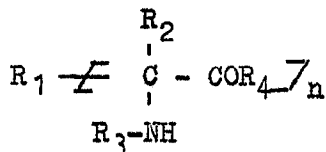


los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS (TIO)-HIDANTOINICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1a.- "Procedimiento para preparar polímeros (tio)-hidantoinicos", caracterizado porque comprende el calentar, en caso dado en un disolvente orgánico, a temperaturas comprendidas entre 80 y 500°C, preferentemente entre 80 y 100°C, un éster de glicina de fórmula general,

10.



15.

en la que R₁, significa un resto n-valente de alquilo, cicloalquilo, alcoxiarilo, alquiltioalquilo, un resto aralquilo o un resto arilo, n significa, un número entero entre 2 y 4, R₂, significa hidrógeno o alquilo, R₃, significa hidrógeno, un resto de alquilo, aralquilo o arilo, y R₄, significa un radical hidroxilo, amino, alquilamino, dialquilamino, alcoxilo o aroxilo, con un poli-(tio)-isocianato.

20.

341875



2ª.- "Procedimiento para preparar polímeros (tio)-hidantofínicos", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
P. P. Firmado: F. Hernández Ruiz

16 JUN 1967