

351077
29 FEB 1968

PATENTE DE INVENCION

Le A 10 589-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de polycarboxilatos"

==.==.==.==.==.==.==.==.

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

==.==.==.==.==.==.==.==.

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de polycarboxilatos que contienen en la molécula, como mínimo, un anillo hidantóinico o tiohidantóinico. Estos nuevos carboxilatos corresponden a

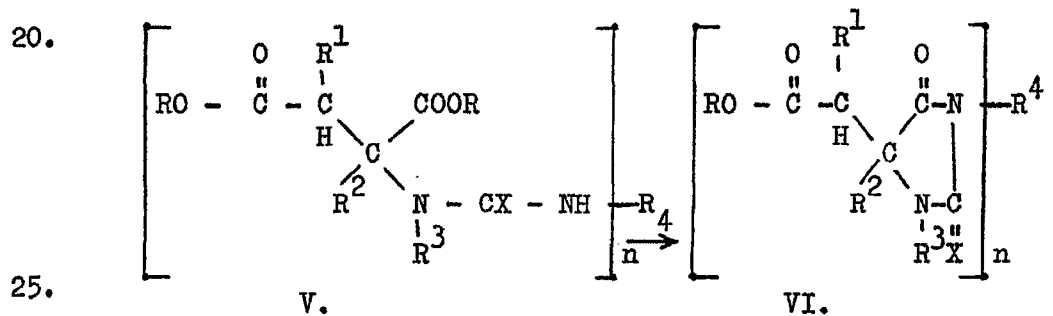
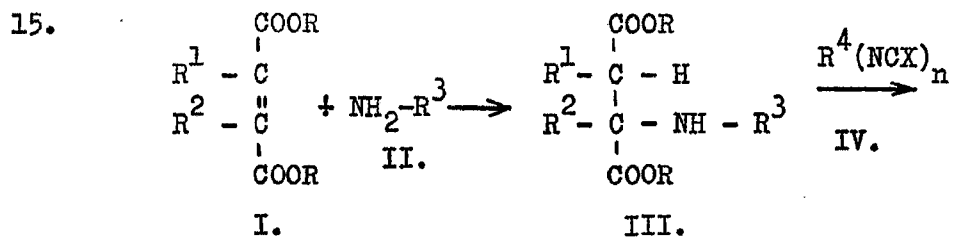
5. la fórmula general



oxi, radicales alquilo o radicales carboalcoxi y radicales carbamoilo.

5. Estos nuevos carboxilatos se pueden obtener reaccionando inicialmente un etilen-1,2-dicarboxilato con una amina primaria al correspondiente derivado del ácido aminosuccínico que, entonces, se hace reaccionar con un di- ó poliisocianato ó isotiocianato a una úrea o tiourea y, a continuación o simultaneamente, se transforma en una ulterior reacción, mediante cierre de anillo, en el policarboxilato que contiene un anillo hidantóinico o tihidantóinico.
- 10.

La mencionada forma de reacción se puede representar mediante la siguiente ecuación. Los radicales generales tienen aquí el significado arriba indicado



30. Un objeto especial de la invención es por lo tanto un procedimiento para la obtención de policarboxilatos que contienen anillos de hidantoina o tihidantoina mediante reacción de un aminosuccinato secundario



(por ejemplo, de fórmula III) con un di- ó poliisocianato ó isotiocianato (por ejemplo, de fórmula IV) y reacción de cierre de anillo simultanea o a continuación.

5. La adición de las aminas a los dobles enlaces α, β -insaturados, por ejemplo, del maleato y acrilato y sus derivados, es conocida y se ha descrito en numerosas variantes. También se conoce, en la fabricación de los materiales sintéticos de poliuretano, la reacción de los aductos (productos de adición) de aminas con poliésteres, que contienen en su estructura polímerra tales enlaces dobles activados, con poliisocianatos.
10. Como etilen-1,2-dicarboxilatos (Fórmula I) se emplean preferentemente los maleatos, tales como el maleato de dimetilo, de dietilo o de dibutilo y los correspondientes fumaratos. Se pueden emplear como tales, o también prepararse, in situ, a partir del alcohol correspondiente (en exceso) y anhídrido maleico, especialmente debido a que cualquier alcohol en exceso existente no molesta en la ulterior adición de las aminas primarias y de los iso(tio)cianatos. Naturalmente se pueden emplear otros maleatos utilizando alcoholes multivalentes, tales como glicol, glicerina o trimetilolpropano, cuya preparación del correspondiente glilcol y anhídrido maleico en una operación anterior no ofrece dificultad alguna. En lugar del maleato se pueden emplear también los correspondientes representantes de ácidos maleicos sustituidos, especialmente de ácidos maleicos alquil-sustituidos, tales como el ácido metil-, dimetil-, etil- y butil-maleico. En todos estos
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



casos se pueden emplear también los correspondientes fumaratos.

- Como aminas primarias (Fórmula II) entran en consideración las aminas alifáticas, aralifáticas, aromáticas ó también heterocíclicas, en caso dado sus
5. tituídas, con un radical amino primario. Sean mencionadas: la metil-, etil-, propil-, butil-, octadecil-, alil-, bencilamina, anilina, toluidinas, xilidinas, aminopiridinas, furfurilamina, y otras más. Las aminas
10. pueden estar también sustituídas, por ejemplo, por radicales OH. o, especialmente al emplearse representantes aromáticos, por átomos de halógeno o radicales carboxilato, por ejemplo, como aminas sustituídas se
15. pueden emplear etanolamina, propanolamina, 4-clorobencilamina, triclorobencilamina o aminocarboxilato. La adición de las aminas se efectúa por lo general a temperaturas bajas de unos 0 hasta unos 100°, para evitar una aminólisis de la agrupación éster aún existente en la molécula. En caso dado se emplea un catalizador
20. básico, tal como carbonato potásico, triálquilamina, endoetilpiperazina, y otros. Con componentes menos solubles se efectuará la reacción por lo general en un disolvente orgánico, por ejemplo, alcoholes, tales como metanol ó etanol. Las proporciones cuantitativas
25. deberán seleccionarse de manera que se emplean cantidades estequiométricas de dobles α, β -insaturados, es decir, etilen-1,2-dicarboxilato, y amina primaria. Por lo general deben encontrarse las cantidades estequiométricas entre 1:2 y 2:1. Los aminosuccinatos en bruto,
30. así obtenidos, se pueden emplear sin ulterior limpieza;



- naturalmente también se pueden utilizar aminosuccinatos, preparados independientemente de esto, en la ulterior reacción con el di- ó poliiso(tio)cianato. Como di- ó poliiso(tio)cianatos (Fórmula IV) entran para la ulterior reacción con los aminosuccinatos obtenidos, por lo general en bruto, aquellos compuestos en consideración que, por lo menos, contienen 2 radicales isocianato en la molécula. Estos radicales isocianato pueden estar enlazados en forma alifática, así como también aromática. Como ejemplos de tales componentes de isocianato multivalentes sean mencionados: los polimetilendiisocianatos con 4-12 radicales metileno entre los radicales NCO, el m- y p-fenilendiisocianato y sus derivados alquílicos, tales como los toluilendiisocianatos, etilbencenodiisocianatos y propilbencenodiisocianatos, xililendiisocianatos, además, los representantes sustituidos de la clase de arriba, tales como el 3,5,6-triclorotoluilen-2,4-diisocianato o tetracloro-m- y -p-fenil-diisocianato.
5. Los isocianatos multivalentes se pueden derivar del difenilmetano, difeniletano, difeniléter, difenilsulfona, bencenosulfonato de fenilo, glicoldibenzoato, naftalina o antracenos. Como triisocianatos se pueden emplear, por ejemplo, el 4,4',4"-triisocianato-trifenil-(tio)fosfato ó el 4,4',4"-triisocianatotrifenilmetano. En lugar de los poliisocianatos de baja molecularidad, arriba indicados, también es posible emplear productos que muestren radicales NCO obtenidos por reacción de un poliisocianato con menos de una cantidad equivalente de un compuesto que reac-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. cione en forma polifuncional con respecto a los radicales NCO, por ejemplo, un polialcohol o un anhídrido polifuncional. También es posible emplear poliisocianatos con anillos de isocianuratos, obtenidos por trimerización de los diisocianatos arriba mencionados.

En lugar de los isocianatos arriba mencionados se pueden emplear también los correspondientes isotiocianatos.

10. La reacción entre los aminosuccinatos y los iso(tio)cianatos polivalentes se efectúa por lo general en disolventes inertes, por ejemplo, en hidrocarburos alifáticos o aromáticos y sus productos de halogenización, ésteres, cetonas, etc. Debido a la elevada velocidad de reacción se puede realizar la reacción también en presencia de radicales hidroxilo alcohólicos o fenólicos, es decir, tales radicales pueden estar presentes en los componentes de reacción, o bien se pueden emplear alcoholes en exceso como disolventes, siempre que el componente iso(tio)cianato se emplee cada vez en cantidad inferior a la equivalente, referido al componente amínico. Por lo general se realizará la reacción agregando el componente isocianato, opcionalmente en un disolvente inerte, al aminosuccinato previamente introducido en un disolvente, efectuándose la adición gradualmente según la reacción de adición de desarrollo exotérmico. Las proporciones cuantitativas se ajustan de manera que se empleen cantidades estequiométricas de los grupos NH y NCX.

20. Por lo general se debe mantener también aquí una proporción estequiométrica de 1:2 hasta 2:1. La



temperatura de reacción puede variar ampliamente en esta reacción; entran en consideración, por ejemplo, temperaturas entre 20 y 200°.

- En esta adición se forman radicales primarios de urea o tiourea que algunas veces, ya directamente después de su formación, bajo cierre de anillo se convierten en los correspondientes grupos hidantoina o tihidantoina. Esta ciclización se puede lograr mediante ulterior calentamiento, en caso dado empleando ulteriores o adicionales disolventes de punto de ebullición más alto. Además se puede acelerar ampliamente la ciclización mediante la adición de catalizadores básicos o ácidos. Componentes con punto de fusión apropiado se pueden adicionar también directamente en sustancia a la fusión de los carboxilatos que contienen los anillos (tio)hidantoinicos.
5. De esta manera se obtienen los di- y policarboxilatos que contienen los anillos (tio) hidantoinicos deseados en una forma prácticamente pura. El análisis infrarrojo-espectroscópico de los productos de reacción demuestra que no existen las agrupaciones imídicas posibles o bien esperadas en la reacción.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los ésteres así obtenidos de ácidos carboxílicos bi- o polivalentes pueden transformarse en caso dado, en forma conocida, en ulteriores derivados del ácido en que se basan, por ejemplo, hidrolizar a los ácidos libres, transformar con aminas primarias o secundarias en amidas o también reesterificar con otros alcoholes mono- o polivalentes.
- 25.

- Los nuevos derivados del ácido policarboxílico así obtenidos se pueden emplear especialmente para la fabricación de materiales sintéticos, especialmente
- 30.



- productos sintéticos con más elevada estabilidad a la temperatura y buena elasticidad. Los ésteres o bien los ácidos, son estables hasta más de 300° sin descomposición y se hacen reaccionar, en la forma usual, a productos sintéticos lineales o ramificados, pudiéndose efectuar esta transformación en componente polímero, en caso
5. dado, a continuación de la obtención de los ácidos.

- Por lo general se efectúa esta formación de polímeros mediante reacción de los radicales éster con
10. alcoholes polivalentes o aminas funcionales polivalentes a poliésteres o poliamidas. Los polímeros contienen por lo tanto, además de los anillos (tio)hidantóinicos, radicales éster o amida adicionales. Además se pueden transformar según métodos conocidos también en polímeros que
15. adicionalmente contienen anillos de imidazol y bencimidazol, benzimida, piromelítimida, etc.

Ulteriores detalles del procedimiento se desprenden de los ejemplos a continuación:

Ejemplo 1

20. En una solución de 288 partes en peso de malenato de dimetilo, en 50 partes en peso de metanol, se introducen primeramente, a 20°C, 62 partes en peso de metilamina. Se deja reposar durante 2 horas a 20°C y entonces se concentra a igual temperatura en vacío. Después de diluir en 700 partes en peso de xileno se gotean en el transcurso de 4 horas, a 30-40°C, 250 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano, disueltas en igual cantidad de xileno. Se deja reposar durante la noche a temperatura ambiente y se calienta entonces durante 6 horas en una
- 25.
30. columna bajo reflujo, con lo cual se destila una parte



5. del xileno y el metanol liberado en la ciclización. A continuación se concentra a 130°C temperatura interior/ 12 Torr y se obtienen, como masa frágil, 538 partes en peso de 4,4'-bis-(1-metil-5-carbometoximetil-hidantoinil-(3))-difenilmetano en bruto con un 60,6 % de C, 5,8 % de H y 10,9 % de N, calculado para $C_{27}H_{28}N_4O_8(536)$ 60,4% C, 5,2 % H y 10,4 % N. El espectro infrarrojo concuerda con la estructura indicada.

Ejemplo 2

10. En un ejemplo análogo a 1 se emplean, en lugar del aducto obtenido allí insitu en una operación previa de 288 partes en peso de maleato de dimetilo y 62 partes en peso de metilamina, 350 partes en peso de un N-metilaminosuccinato de dimetilo preparado independientemente.
15. Se obtiene el diéster ya descrito en el ejemplo 1, en un rendimiento de 534 partes en peso; éste se puede saponificar al ácido libre correspondiente mediante el empleo de cantidades estequiométricas de una lejía potásica al 10% en una mezcla de etanol y agua =1:1.

20. Ejemplo 3

25. En un ejemplo análogo al 1 se efectúa la adición de la metilamina al maleato de dimetilo empleando a) 200 partes en peso de metanol ó b) 200 partes en peso de benceno como disolvente. La adición del isocianato se efectúa en presencia de este disolvente. Continuan-
do el ensayo en forma análoga se obtienen, naturalmente separando por destilación el disolvente empleado, en la ciclización según a) 545 partes en peso de un éster que contiene ligeras cantidades de uretano análogo al ejemplo 1 y, según b) 587 partes de un éster en bruto análogo
- 30.



go al ejemplo 1.

Ejemplo 4

5. Analogamente al ejemplo 1 se preparan primera-
mente, de 288 partes en peso de malenato de dimetilo y
200 partes en peso de ciclohexilamina, 488 partes en pe-
so de un N-ciclohexilaminosuccinato de dimetilo. Después
de diluir con 700 partes en peso de clorobenceno se go-
tean 200 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmeta-
no, disueltos en 250 partes en peso de xileno, y a tem-
peratura ambiente. Se deja reposar durante la noche a
10. temperatura ambiente y se calienta después durante 6 ho-
ras a una temperatura interior de 135-140° con lo cual
se destila el metanol disociado durante la ciclización.

15. Mediante concentración hasta unos 180°/12 Torr
se obtienen 665 partes en peso de un 4,4'-bis-(1-ciclohe-
xil-5-carbometoximetilhidantoinil-(3))-difenilmetano en
bruto, en forma de una resina frágil.

Ejemplo 5

20. Empleando 214 partes en peso de bencilamina,
en lugar de las 200 partes en peso de ciclohexilamina
mencionada en el ejemplo 4, se obtienen, bajo igual proce-
dimiento, unas 690 partes en peso del correspondiente
derivado 1-bis-(bencilhidantoinílico).

Ejemplo 6

25. Analogamente al ejemplo 4 se introducen, en
lugar de las 250 partes en peso de 4,4'-diisocianatodife-
nilmetano allí empleadas, 160 partes en peso de 1,3-fe-
nilen-diisocianato en forma sólida, en porciones, y des-
pués de igual elaboración se obtienen 550 partes en peso
de 1,3-bis-(1-ciclohexil-5-carbometoximetilhidantoinil-
30. (3))-benceno en bruto.



Ejemplo 7

5. 350 partes en peso de N-metilaminosuccinato de dimetilo se mezclan con 300 partes en peso de benceno y, a 30°C, se mezcla, gota a gota, con 168 partes en peso de hexametilendiisocianato, se deja reposar durante la noche y después se calienta durante 6 horas a 140°. Se concentra entonces a 180°C hasta 50 Torr y se obtiene así 447 partes en peso del 1,6-bis-(1-metil-3-carbometoximetilhidantoinil-(3))-hexano en bruto.

Ejemplo 8

10. A 288 partes en peso de maleato de dimetilo se gotean a 30°C primeramente 198 partes en peso de ciclohexilamina y, después de diluir con 1400 partes en peso de cloruro metilénico, se introducen 250 partes en peso de 4,4-diisocianatodifenilmetano. Después de 4 horas a 15. 20° se agregan aún 540 partes en peso de trimetilolpropano y 292 partes en peso de ácido adípico y se calienta entonces lentamente, bajo cierre de anillo y bajo separación por destilación de cloruro metilénico, metanol y agua, hasta 180° y un vacío de 100 Torr. Se obtienen así 20. 1348 partes en peso de un polihidantoin-poliésteralcohol amarillo claro, que solidifica a temperatura ambiente con 7,9 % de OH y 3,0 de índice de acidez.

25. Este poliéster se puede elaborar en la forma usual, en caso dado a través de disolventes o empleando simultáneamente compuestos polihidroxílicos, con poliisocianatos a lacas y revestimientos, o junto con agentes esponjadores a correspondientes materiales esponjados de poliuretano o junto con poliisocianatos enmascarados a lacas de aislamiento eléctrico.

30. Ejemplo 9



En 1080 partes en peso de trimetilpropano se introducen , a 140° , 196 partes en peso de anhídrido maleico y bajo nitrógeno se esterifica hasta $180^{\circ}/200$ Torr. Después de enfriar a $30-40^{\circ}\text{C}$ se gotean primeramente 198 partes en peso de ciclohexilamina, se mantiene durante 4 horas a 30°C y después se gotean, en el plazo de 2 horas, 250 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano, disueltas en 250 partes en peso de xileno. Se agregan aún 438 partes en peso de ácido adípico y se esterifica hasta $180^{\circ}/100$ Torr. Se obtienen así 1887 partes en peso de un poliéster sólido con un 10,1 % de OH y un índice de acidez de 3,4, cuyo espectro infrarrojo muestra las bandas de absorción típicas para un anillo hidantoinico y que, en la forma indicada en el ejemplo 8, puede emplearse para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano.

15. Ejemplo 10

A 288 partes en peso de malenato de dimetilo se gotean, a 30° , 198 partes en peso de ciclohexilamina y después, a $20-25^{\circ}$, después de diluir con 300 partes en peso de cloruro metilénico, aún 160 partes en peso de m-fenilendiisocianato en forma fundida. Se calienta durante 4 horas a 20° , se agregan entonces 270 partes en peso de trimetilolpropano y se esterifica hasta $200^{\circ}/200$ Torr bajo cierre simultáneo del anillo. Se obtienen 776 partes en peso del polihidantoin-poliésteralcohol terminado con 10,4 % de OH y un índice de acidez de 3,3, cuyo espectro infrarrojo muestra las bandas de absorción típicas para un anillo hidantoinico y que, en la forma indicada en el ejemplo 8, se puede emplear para la preparación de materiales sintéticos de poliuretano.

30. Ejemplo 11



5. En un ensayo análogo al ejemplo 10 se vierten las 270 partes en peso de trimetilpropano antes de la adición del m-fenilendiisocianato al N-ciclohexilaminosuccinato de dimetilo en bruto, preparado anteriormente in situ, y, por lo demás, se procede en igual forma como se ha descrito en el ejemplo 10. Se obtienen así 767 partes en peso de producto de reacción con un 10% de OH, un índice de acidez de 2,1 y un espectro infrarrojo prácticamente igual como el que muestra el producto obtenido según el ejemplo 10.
- 10.

Ejemplo 12

15. 62 partes en peso de etilenglicol, 134 partes en peso de trimetilolpropano y 98 partes en peso de anhídrido maleico se esterifican primeramente hasta 200°/100 Torr, se gotean 100 partes en peso de ciclohexilamina a 120°C y después de diluir con 2500 partes en peso de cresol técnico se gotean 125 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano. Se mantiene durante 12 horas a temperatura ambiente, se agregan entonces aún 194 partes en peso de tereftalato de dimetilo y se esterifica durante 6 horas a 200°. Se obtienen 1066 partes en peso de una solución cresólica de polihidantoin-poliéster con una viscosidad de 12600 cP₂₅. Este producto se aplica sobre un alambre de cobre y se trata en la forma usual en un horno calentado a 300-400°, dando un material de aislamiento eléctrico con elevada resistencia a la temperatura.
- 20.
- 25.

Ejemplo 13

30. A 204 partes en peso de un malenato de bisglicol en bruto se agregan, a 30-40°C, 100 partes en peso



- de ciclohexilamina. Después de diluir con 500 partes en peso de cresol se agregan aún 125 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano. Después de condensar hasta 200^o/4 horas se obtienen 908 partes en peso de una solución de polihidantoin-poliéster con una viscosidad a 94 cP₂₅ que, después de diluir el poliéster de arriba, se determino con partes iguales de cresol. La solución se puede elaborar en el horno en la forma descrita en el ejemplo 12 a una laca de aislamiento eléctrico.
- 5.
- 10.

Ejemplo 14

- 254 partes en peso de tereftalato de bis-glicol se mezclan a 120-130^o con 49 partes en peso de anhídrido maleico y se condensa hasta 160^o/100 Torr a un éster mixto de ácido maleico-ácido tereftálico (5,5% de OH, índice de acidez 7,0). A este poliéster se agregan, a 30-40^o, 50 partes en peso de ciclohexilamina y, después de diluir con 500 partes en peso de cresol técnico, 62,4 partes de 4,4-diisocianatodifenilmetano. La condensación se termina calentando durante 4 horas a 200^oC. Se obtienen 901 partes en peso de una solución cresólica de un poliéster mixto de polihidantoina adecuado para la obtención de lacas de aislamiento eléctrico. La solución tiene después de diluir con partes iguales de cresol una viscosidad de 115 cP₂₅.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 15

- A 243 partes en peso de N-ciclohexilaminosuccinato de dimetilo se añaden, después de agregar 134 partes en peso de trimetilolpropano, 84 partes en peso de hexametildiamina y después se condensa y reesteri
- 30.



5. fica hasta $170^{\circ}/100$ Torr. Se obtienen así 380 partes en peso de una resina clara con un 9,1 % de OH y un índice de acidez de 6,2 que, a través de solución cresólica, se puede emplear para la fabricación de revestimientos sobre superficies de metal y, después de mezclar con polipropilenglicoléteres, se puede emplear para la fabricación de materiales esponjosos.

Ejemplo 16

10. En 243 partes en peso de N-ciclohexilaminosuccinato de dimetilo se introducen, después de diluir con 200 partes en peso de xileno, 188 partes en peso de un isocianurato-poliisocianato (27,4 % NCO) obtenido por trimerización de toluileno-2,4-diisocianato. Se mantiene 3 horas a temperatura ambiente y se calienta entonces 6 horas bajo reflujo. Después de concentrar a $150^{\circ}/12$ Torr se obtienen 409 partes en peso del correspondiente polihidantoin-policarboxilato.

N O T A

20. 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
25. una solicitud de patente presentada en Alemania con el número F 51 672 IVd/12p de 1 de marzo de 1967, 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
30. Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PRO



succinato secundario, así obtenido se hace reaccionar con un di-ó polisocianato o -isotiocianato.

3ª.- Procedimiento para la obtención de polycarboxilatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

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

Madrid, 29 FEB. 1968

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY

p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz