

35



PATENTE DE INVENCION

Le A 10 591-Sp.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLICARBOXILATOS POLIMEROS"

- - - - -

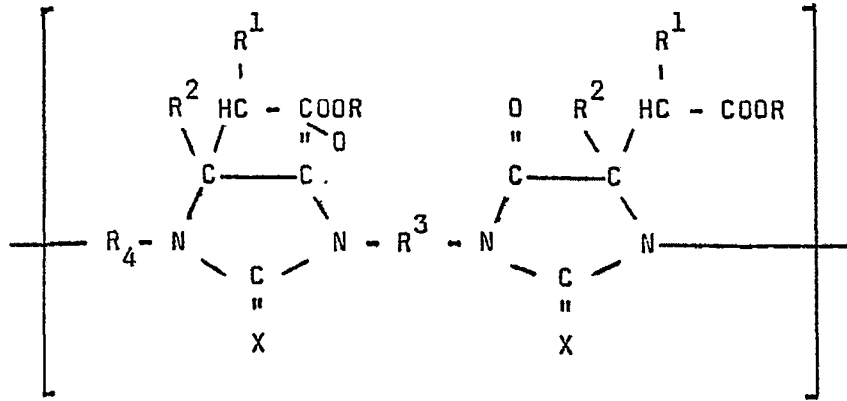
*Solicitante:*

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad Alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

- - - - -

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de policarboxilatos polímeros que contienen en la molécula anillos hidantóinicos o tichidantóinicos. Estos nuevos carboxilatos contienen en la molécula la unidad recurrente de fórmula

5.



I

15. en la que R, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, que pueden ser iguales o distintos, representan hidrógeno o alquilo, que también puede estar sustituido, R<sup>3</sup> significa restos alquilo, arilo, aralquilo y heterocíclicos, que pueden estar opcionalmente sustituidos, R<sup>4</sup> significa restos alquilo, arilo, aralquilo y heterocíclicos, que pueden estar opcionalmente sustituidos, X significa oxígeno o azufre.

20. La fórmula arriba indicada contiene solo una parte de los productos que se obtienen de acuerdo con la presente invención, ya que en ella es condición previa la bivalencia de los restos R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>. En la molécula polímera pueden ser, sin embargo, estos restos también monovalentes y con ello cerrar la molécula o también pueden ser tri- hasta tetravalentes, encontrándose a continuación de estas valencias posteriores anillos hidantóinicos o tiohidantóinicos.

25. De esta manera resulta posible una reticulación plana o espacial de las moléculas.

30.



En especial estos restos R, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>, R<sup>3</sup> alquilo de C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>, fenilo, naftilo, bifenilo, difeniléter, restos bencilo y restos heterocíclicos. R<sup>4</sup> tiene el mismo significado que R<sup>3</sup>, encontrándose su valencia, según la magnitud de n entre 2 y 4.

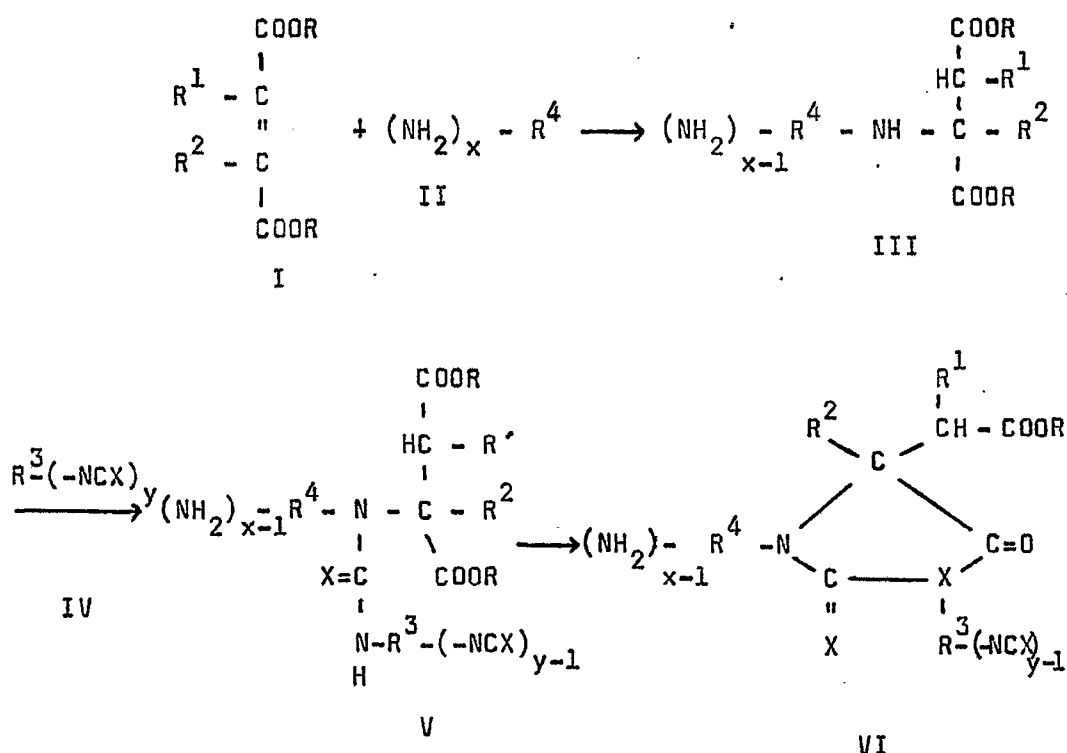
Los restos heterocíclicos son preferentemente anillos de 5 y 6 miembros conteniendo uno o varios átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, por ejemplo, restos derivados de furano, piridina, tiofeno, imidazol, pirimidina y piperazina.

Los restos de alquilo, arilo y heterocíclicos indicados pueden estar también sustituidos, por ejemplo, por halógeno, tal como cloro o bromo, por radicales nitro, radicales dialquilamino, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquilo o radicales carboalcoxi y radicales carbamoilo.

Estos nuevos carboxilatos se pueden obtener reaccionando inicialmente un etilen-1,2-dicarboxilato con una poliamina primaria con 2 - 4 radicales amino primarios, en caso dado en mezcla con una monoamina primaria, al derivado ácido succínico y éste, entonces, se hace reaccionar con un polisocianato o poliiso(tio)cianato con 2 - 4 radicales isocianato o isotiocianato, en caso dado, junto con un monoisocianato o monoisotiocianato, a urea o tioúrea y, a continuación o simultaneamente, en una ulterior reacción se transforma mediante cierre de anillo en un policarboxilato que contiene anillos hidantóínicos o tihidantóínicos.



El mencionado método de reacción se puede representar esquemáticamente mediante la siguiente ecuación. Los restos generales tienen aquí el significado señalado más arriba.



En las fórmulas arriba indicadas x e y significan números enteros entre 1 y 4. Aquí deberá cada vez, en una parte por lo menos de los compuestos I y II empleados, x e y ser mayor que 1, ya que en caso contrario no se puede formar un polímero. La reacción se desarrolla en los radicales NH<sub>2</sub> y NCK, mantenidos invariablemente en la ecuación, en forma



totalmente análoga. Esto no se ha señalado por razones de claridad. Los productos obtenidos son en todos los casos polímeros. Son lineales cuando  $x$  e  $y$  son iguales a 2 y ramificados cuando, por lo menos en una parte de los compuestos,  $x$  o  $e$  y es superior a 2.

- 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 glicol 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 casos se pueden emplear también los correspondientes fumaratos.

Como poliamidas primarias (Fórmula II) entran en consideración las aminas alifáticas, aralifáticas, aromáticas o también heterocíclicas, en caso dado sustituidas, con 2 - 4 radicales amino pri-



- marios, Sean mencionadas las alquilendiaminas, tales como etilen-, 1,2- y 1,3-propilen-, 1,2-, 1,3- ó 1,4-butilendiamina, hexametilendiamina, decametilendiamina, las diaminas alifáticas y cicloalifáticas
5. obtenidas por condensación de acetona con ácido prúxico y ulterior hidrogenación, las m- y p-fenilendiaminas así como sus derivados alquílicos, por ejemplo, los tolúilen- y dimetilbencenodiaminas, las diaminas aralifáticas, tales como la 1,3- y 1,4-xililendiamina ó el  $\alpha$ ,3-diaminoetilbenceno. Las aminas polivalentes se pueden derivar también del difenilmetano, difeniletano, difeniléter, difenilsulfona, benzenosulfonato de fenilo, ácido glicoldibenzoico, naftalina o antraceno. Como triaminas se pueden emplear,
10. por ejemplo, el 4,4',4"-triaminotrifetil(tio)fosfato ó el 4,4',4"-triaminotrifetilmetano ó el 2,4,4"-triaminodifenilo. Además entran también en consideración las poliaminas cicloalifáticas derivadas de los aromatos de arriba, por ejemplo, las ciclohexan-1,3- ó
15. 1,4-diaminas.
- 20.

- Como monoaminas primarias (Fórmula II) que se pueden emplear solo junto con poliaminas primarias, pero que también se pueden suprimir totalmente, entran en consideración las aminas alifáticas, aralifáticas aromáticas ó también heterocíclicas, en caso dado sustituidas, con un radical amino primario. Sean mencionadas: la metil-, etil-, propil-, butil-, octadecil-, alil-, bencilamina, anilina, toluidinas, xilidinas. aminopiridinas, furfurilamina, y otras
25. más. Las aminas pueden estar también sustituidas, por
- 30.



ejemplo, por radicales OH o, especialmente al emplearse representantes aromáticos, por átomos de halógeno o radicales carboxilato, por ejemplo, como aminas sustituidas se pueden emplear etanolamina, propanolamina, 4-clorobencilamina, triclorobencilamina o aminocarboxilato.

Estas monoaminas primarias se pueden emplear preferentemente en cantidades hasta 50 moles %, referido al número total de los radicales amino existentes.

La adición de las aminas se efectúa por lo general a temperaturas bajas de unos 100°, para evitar una aminólisis de la agrupación éster aún existente en la molécula. En caso dado se emplea un catalizador básico o ácido, tal como carbonato potásico, tristilamina, endoetilpiperazina, ácido acético glacial 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 deberán seleccionarse de manera que se empleen cantidades estequiométricas de dobles enlaces  $\alpha, \beta$ -insaturados, es decir, etilen-1,2-dicarboxilato, y radicales amino primario. Por lo general deben encontrarse las cantidades estequiométricas entre 1:2 y 2:1. Los aminosuccinatos en bruto 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 amino-succinatos obtenidos, por lo general en bruto, aquellos compuestos 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 polimetileno diisocianatos 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.

Los isocianatos multivalentes se pueden derivar del difenilmetano, difeniletano, difeniléter, difenilsulfona, bencenosulfonato de fenilo, glicol-dibenzoato, 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 reaccione en forma polifuncional con respecto a los radicales NCO, por ejemplo un polial



cohol o un anhídrido polifuncional. También es posible emplear poliisocianatos con anillos de isocianurato, obtenidos por trimerización de los diisocianatos arriba mencionados.

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

10. Como monoisocianatos o monoiso(tio)cianatos que solo se pueden emplear junto con los poliisocianatos o poliisotiocianatos, pero que también pueden estar ausentes, entran en consideración tanto los isocianatos o iso(tio)cianatos tanto alifáticos como también aromáticos.

15. Como ejemplos de tales componentes de isocianato sean mencionados: los alquil- y alquilenisocianatos con 1-18 átomos de carbono, los aralquilisocianatos, tales como bencil- o feniletilisocianatos, los cicloalquilisocianatos, los isocianatos aromáticos, tales como el fenil-, tolil-, xilil-, clorofenil-, di-, tri-, tetra-, pentaclorofenilisocianatos, el nitrofenil-, alcoxfenilisocianato, el isocianatobenzoato, isocianatoftalato, el naftilisocianato, furilisocianato y otros.

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

25. Estos monoisocianatos o -isotiocianatos se pueden emplear preferentemente en cantidades hasta 50 moles %, referido a la cantidad de total de los radicales isocianato.

30. La reacción entre los aminosuccinatos y



1966

- los iso(tio)cianatos polivalentes se efectúa por lo general en disolventes inertes, por ejemplo, en hidrocarburos alifáticos o aromáticos y sus productos de halogenación, ésteres, cetonas, etc. Debido a la
5. 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 ex-
10. ceso 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 di-
15. solvente 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 este-
20. quiométricas de los grupos NH y NCX. 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 en-
25. tre 20 y 200°.

En esta adición se forman radicales primarios de úrea o tioúrea que algunas veces, ya directamente después de su formación, bajo cierre de anillo se convierten en los correspondientes grupos hidantoinico o tihidantoinico. Esta ciclización se

30.



- 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 condensar también directamente en sustancia con la fusión de los carboxilatos que contienen los anillos (tio)hidantoinicos. De esta manera se obtienen los di- y policarboxilatos que contienen los anillos (tio)hidantoinico 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.
- 5.
- 10.
- 15.

Los carboxilatos polímeros que contienen anillos hidantoinicos o tiohidantoinicos obtenidos son compuestos polímeros que por lo general poseen pesos moleculares entre unos 500 y 50.000. Se pueden transformar en la forma usual en otros derivados de los ácidos en que se basan, por ejemplo, mediante hidrólisis en los ácidos libres, mediante reacción con aminas en las amidas o con alcoholes mono- o polivalentes en otros ésteres.

20.

Mediante la selección de los componentes se determina el grado de polimerización de estos productos. Una ulterior modificación es posible mediante reacciones de reesterificación, aminólisis de los radicales éster existentes, etc., que al emplear alcoholes polifuncionales y aminas conducen

25.

30.



a materiales sintéticos a reticular, Los polímeros contiene por lo tanto, además de los anillos (tio)-hidantoínicos radicales éster o amida adicionales; además se pueden modificar los productos mediante la

5. incorporación de anillos imidazólicos y bencimidazólicos, benzimidicos, piromelitimidicos, etc.

Los nuevos derivados policarboxílicos así obtenidos se pueden emplear especialmente para la obtención de materiales sintéticos, especialmente

10. materiales sintéticos con elevada resistencia a la temperatura y buena elasticidad.

EJEMPLO 1

Una mezcla de 288 partes en peso de malea to de dimetilo, 5 partes en peso de ácido acético y

15. 100 partes en peso de benceno se calientan a 80° y después se introduce en 4 porciones, en el plazo de 2 horas, en 198 partes en peso de 4,4-diaminodifenil metano. Se mantiene aún durante 10 horas a 80° y se concentra a 80° en vacío, con lo que se obtiene el

20. correspondiente aminosuccinato en rendimiento practicamente cuantitativo.

97,3 partes del producto de adición en bruto así obtenido se calientan entonces junto con 345 partes en peso de cresol técnico y 1 parte en peso de endoetilenpiperazina a 30° y se introducen 50

25. partes en peso de 4,4-diisocianatodifenilmetano. Se deja reposar durante la noche y se calienta después durante 4 horas a 200°, con lo que se obtienen 469 partes en peso de una solución cresólica de la correspondiente polihidantoína.

30.



EJEMPLO 2

5. a) 288 partes en peso de maleato de dimetilo se mezclan, a 40°, lentamente con 116 partes en peso de hexametildiamina. El espectro infrarrojo del producto de reacción obtenido demuestra que se trata, practicamente, cuantitativamente del producto de adición.

10. b) 81 partes en peso del producto de adición obtenido según el ejemplo 2a) se diluyen con 306 partes en peso de cresol técnico, se agregan 1 g de N,N-dimetilbenzilamina y, a 30°, 50 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano. Se mantiene aún durante 1 hora a 30°C y se calienta entonces a 200° (4 horas). Se forman así 424 partes en peso de  
15. una solución cresólica de polihidantoina con una viscosidad de 1169 cP<sub>25</sub> que, después de la aplicación usual sobre un alambre de cobre, da una laca aislante con excelente resistencia a la temperatura.

20. c) Una laca análoga se puede obtener de 81 partes en peso del producto de adición según 2a), 271 partes en peso de cresol y 34,8 partes en peso de una mezcla de toluilen-diisocianato que contiene los 2,4- y 2,6-isómeros en proporción 80:20.

EJEMPLO 3

25. 254 partes en peso de tereftalato de bis-glicol, 124 partes en peso de etilenglicol y 98 partes en peso de anhídrido maleico se esterifican primeramente hasta 200°/100 Torr, se enfría a 30°,  
30. se diluye con 400 partes en peso de cresol y a 30° se gotean 58 partes en peso de hexametildiamina.



5. Se mantiene durante 6 horas a 30°, se introducen entonces lentamente 125 partes en peso de 4,4-diisocianatodifenilmetano. Al día siguiente se termina la condensación calentando durante 4 horas a 200°C. Se obtienen 1031 partes en peso de un polihidantoin-poliéster que, después de diluir con la misma cantidad de cresol, muestra una viscosidad de 700 cP<sub>25</sub> y que en la forma arriba descrita se puede emplear para la fabricación de lacas de aislamiento eléctrico.
10. EJEMPLO 4
- a) A 288 partes en peso de maleato de dimetilo se agregan primeramente en forma análoga al ejemplo 2a) 114 partes en peso de hexahidro-p-fenilendiamina. El producto obtenido en rendimiento cuantitativo no contiene, según el espectro infrarrojo, bandas de amida.
15. b) 161 partes en peso del producto de adición de arriba se hacen reaccionar a continuación, después de diluir con 610 partes en peso de cresol, con 100 partes en peso de 4,4-diisocianatodifenilmetano a 40° y se termina de condensar durante 4 horas a 200°. Rendimiento: 796 g, cP<sub>25</sub>=311 (1:1 en cresol).
20. c) Análogamente al ejemplo 4b) se agregan a 161 partes en peso del producto de adición según 4a) y 540 partes en peso de cresol 69,6 partes en peso de toluileno-diisocianato (2,4- y 2,6-isómeros = 80 : 20). Después de condensar se obtienen 696 partes en peso de polihidantoin-poliéster, cP<sub>25</sub>=152 (1:1 en cresol).
- 25.
- 30.



EJEMPLO 5

- 162 partes en peso del producto de adición obtenido según 2a) se diluyen con 612 partes en peso de cresol y después de agregar 1 parte en peso de N,N-dimetilbencilamina se introducen a 30° 100 partes en peso de 4,4-diisocianatodifenilmetano. Se deja reposar durante 3 días a temperatura ambiente, se agregan entonces 20 partes en peso de tereftalato de bis-glicol y se condensa o bien cicliza durante 4 horas a 200°.
5. Rendimiento: 795 partes en peso  $cP_{25}=1640$ .

En lugar del tereftalato de bis-glicol se pueden emplear en un preparado análogo 10 partes en peso de hexanodiol-1,6.

15. Rendimiento: 810 partes en peso  $cP_{25}=460$ .

EJEMPLO 6

- 404 partes en peso del producto de adición obtenido según el ejemplo 2a) se mezclan, después de diluir con 1350 partes en peso de cresol, a 30°, gota a gota, con 174 partes en peso de toluilen-diisocianato (2,4:2,6-isómeros = 80 : 20) y al día siguiente se calienta durante 4 horas a 200°. Se obtienen así 1880 partes en peso de polihidantoin-poliéster,  $cP_{25} = 85$  (1:1 en cresol).
- 20.

25. EJEMPLO 7

- a) 144 partes en peso de maleato de dimetilo se diluyen con 50 partes en peso de metanol y a 20° se gotean 57 partes en peso de hexahidro-p-fenilendiamina, disueltas en 50 partes en peso de metanol. Al día siguiente se extrae primeramente el
- 30.



metanol a 20° en vacío, se diluye con 500 partes en peso de xileno y a una temperatura máxima de 30° se gotea una solución de 125 partes en peso de 4,4-diisocianatodifenilmetano en 125 partes en peso de xileno. Se calienta durante 6 horas a 130° y se extraen entonces 283 partes en peso del polihidantoin-poliéster (63,6 % C, 5,9 % H, 9,4 % N).

5. b) 140 partes en peso del poliéster así obtenido se reesterifican a continuación con 248 partes en peso de etilenglicol hasta 170° y se condensa; el poliéster obtenido, que muestra grupos hidantoinicos, se puede emplear para la fabricación de materiales sintéticos de poliuretano pero también se puede condensar solo, en forma térmica, a un polímero.

10. Poliésteres de polihidantoina análogos se obtienen en la forma arriba descrita si, en lugar de la amina, se emplea una cantidad estequiométrica de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano o bien como isocianato toluidiisocianatos.

#### EJEMPLO 8

25. a) A una mezcla de 144 partes en peso de maleato de dimetilo y 2 g de endoetilénpiperazina en 100 partes en peso de metanol se gotea a 20° una mezcla de 47 partes en peso de anilina y 54 partes en peso de m-fenilendiamina. Se sigue agitando durante 4 horas a temperatura ambiente, en vacío se extrae el metanol, se agregan 500 partes en peso de xileno y se gotean entonces 84 partes en peso de hexametilendiamina. Después de calentar durante 6 ho

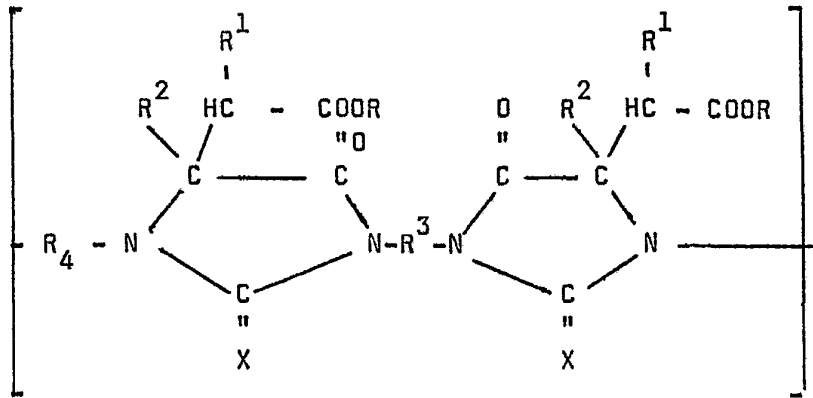


ras a 130º se obtienen, después de elaboración correspondiente, 269 partes en peso de un polihidantoin-poliéster resinoso con 66,5 % C, 6,4 % H y 12,1 % N.

- b) 140 partes en peso de este poliéster se condensa a continuación con 248 partes en peso de etilenglicol a 170º primeramente a presión normal y después en vacío. El poliéster obtenido se recoge en cresol, la solución cresólica puede emplearse para la fabricación de lacas de aislamiento eléctrico.
- 5.
- 10.

N O T A

- 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 y número siguientes: 1 de marzo de 1967; nº F 51.676 IVd/39c, acogiéndose por 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:
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.- Procedimiento para la obtención de policarboxilatos polímeros, que contienen anillos hidantoinícos o tiohidantoinícos, y que contiene en la molécula la unidad recurrente de fórmula,



15. en la que los restos R, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan hidrógeno o alquilo, que también puede estar sustituido, R<sup>3</sup> significa restos alquilo, arilo, aralquilo y heterocíclicos, que pueden estar opcionalmente sustituidos, R<sup>4</sup> significa restos alquilo, arilo, aralquilo y heterocíclicos, que pueden estar opcionalmente sustituidos, X significa oxígeno o azufre, caracterizado porque un etilen-1,2-dicarboxilato se hace
20. reaccionar con una poliamina primaria con 2 hasta 4 radicales amino, en caso dado, en mezcla con una monoamina primaria, al correspondiente derivado ácido succínico y éste entonces se hace reaccionar con un
25. poliisocianato o poliisotiocianato con 2 hasta 4 radicales isocianato o isotiocianato, en caso dado, junto con un monoisocianato o monoisotiocianato, a úrea o tióúrea y a continuación o simultáneamente se somete a una reacción de cierre de anillo.

30. 2a.- Procedimiento para la obtención de policarboxilatos polímeros; tal y como queda sustan



cialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 FEB. 1968

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

RODRÍGUEZ Y RODET  
F. Hernández Ruiz,