



C O P G

PATENTE DE INVENCION  
Ref. Le A 15 006-Sp.

425191

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS QUE  
CONTIENEN COMO MINIMO UN GRUPO HIDANTOINA.

=====

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,  
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Fe-  
deral Alemana.

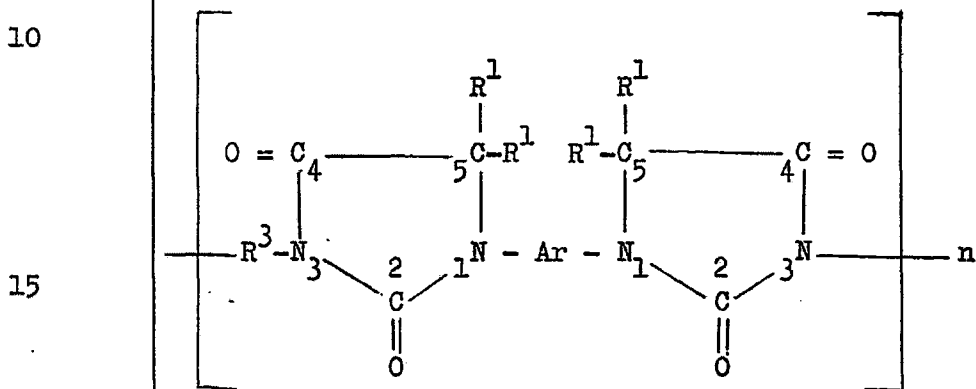
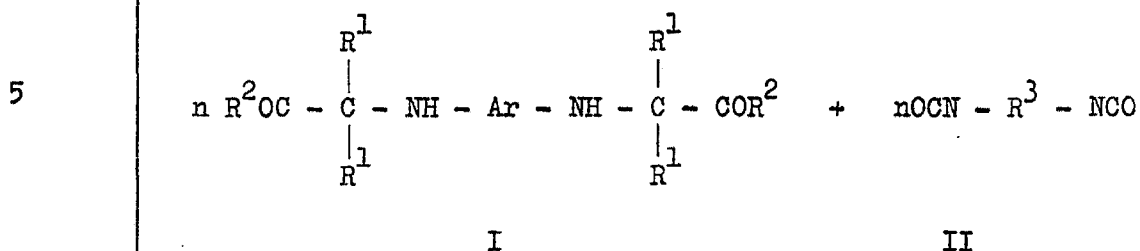
=====

5

Ya se conoce la obtención de polihidan-  
toinas por reacción de derivados de ésteres glicí-  
nicos, como mínimo difuncionales, con poliisocia-  
natos (véase patente francesa 1.484.694). Este mé-  
todo de formación de polihidantoínas se puede re-



presentar mediante la siguiente ecuación de reacción esquemática y muy simplificada



Ecuación 1.

20 En esta ecuación de reacción los símbolos  $R^1$  representan, in dependientes entre sí, hidrógeno ó un radical alquilo, preferentemente conteniendo 1 - 4 átomos de carbono,  $R^2$  significa hidroxilo, amino, alquilamino, dialquilamino, alcoxi ó aroxi, conteniendo el radical alquilo, preferentemente 1 a 4 átomos

25 de carbono y el radical arilo, preferentemente 6 a 10 átomos de carbono, Ar significa un radical aromático y  $R^3$  significa el resto orgánico de un diisocianato.

La reacción se puede efectuar asimismo con productos de partida polifuncionales, es decir, derivados de éster glicínico con mas de 2 funciones éster glicínico y poliiso-

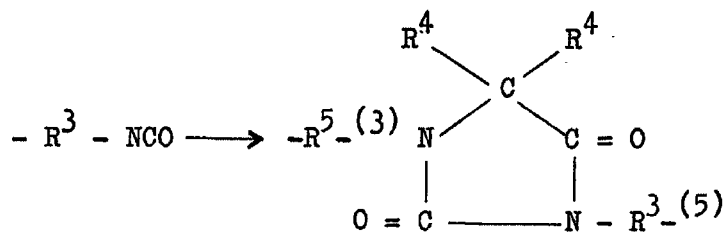
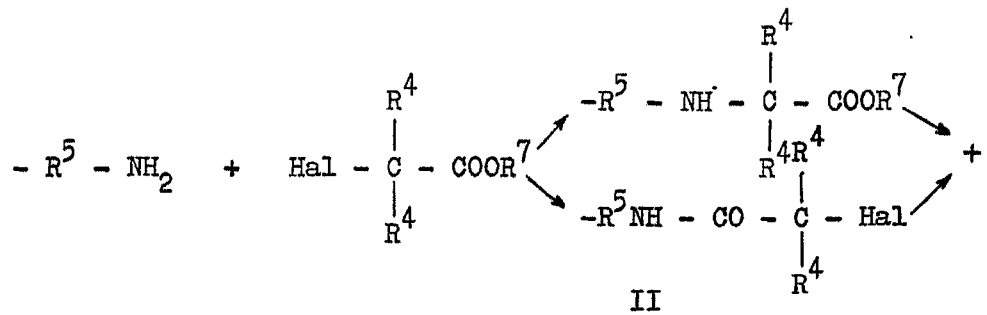
30



cianatos que contengan mas de 2 grupos isocianato. En este caso se forman moléculas modificadas.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de compuestos que contienen grupos hidantoína, que se caracteriza porque, en una primera etapa, una mono-, di ó poliamina se hace reaccionar con un éster de ácido  $\alpha$ -halogenocarboxílico y el producto de reacción, en una segunda etapa, se hace reaccionar con un mono -, di ó polisisocianato ó -isotiocianato.

Las reacciones se pueden representar como sigue:



En los procedimientos conocidos para la obtención de polihidantoínas (por ejemplo, patente US 3.397.253) sólomente los ésteres de ácido  $\alpha$ -aminocarboxílico puros de fórmula I han sido empleados como productos de partida. La idea básica de la presente invención consiste en que no es neces

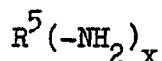


rio que estos compuestos estén presentes en forma pura.

Es suficiente emplear productos de reacción en bruto que contengan varios productos de reacción.

5 Como aminas en el sentido de la presente invención se pueden emplear todas las aminas primarias aromáticas, alifáticas, cíclicas y heterocíclicas, preferentemente aquellas que contienen dos grupos amino primarios, pudiendo éstas con

10 tener asimismo sustituyentes que no molesten en la reacción. Son especialmente adecuadas las aminas de fórmula



15 en la que x significa un número entero de 1 a 4 y  $R^5$  significa un radical alifático, en caso dado sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono y un radical alifático aromático, en caso dado sustituido con 6 a 20 átomos de carbono ó un radical - aromático, en caso dado sustituido con 5 a 12 átomos de carbono.

20 El resto  $R^5$  de la fórmula es preferentemente un - resto de etano, n-, iso-, terc.butano, hexano, eicosano, propeno, dietiléter, dipropilsulfuro, ciclopentano, ciclohexano, benceno, naftaleno, difenilo, difenilmetano, difenilsulfona, difeniléter, 4,4'-difenoxi-difenilpropano, tolueno, o-, m-, p-xileno, tris-tolil-metano, éster de ácido etilenglicol-bis-  
25 -fenilcarboxílico, triarilfosfato, N,N'-bis-fenoxifenil-hidantoína, poliésteres, poliéteres, poliacetales, poliúreas, poliuretanos, poliamidas y puede estar sustituido una ó varias veces, por ejemplo, por grupos alquilo, halógeno, nitro, alcoxi, aroxi, amido, imido, acilo, hidroxilo, carboxi, carbalco  
30 xi, carbaroxi, carbamido y ácido sulfónico. Ejemplos de esta

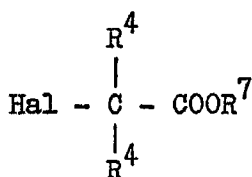


5

serie son butilamina, anilina, 1,3- ó 1,4-fenilendiamina, -  
2,4- ó 2,6-toluilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-  
-diaminodifeniléter, tris-(4-amino-fenil)-tiofosfato y las -  
mezclas de aminas industriales que se obtienen en la conden-  
sación de anilina con formaldehído.

Los ésteres preferentes de los ácidos  $\alpha$ -halogeno  
carboxílicos corresponden a la fórmula general:

10



15

en la que Hal significa halógeno, tal como F, Cl, Br, I, -  
preferentemente Cl, los dos restos  $R^4$ , que pueden ser igua-  
les ó diferentes, significan hidrógeno, un resto alquilo, -  
aralquilo ó arilo y  $R^7$  significa un resto alquilo ó arilo.  
 $R^4$  y  $R^7$  tienen preferentemente el significado de restos al-  
quilo ó aralquilo con 1 - 10 átomos de carbono y/ó de aroma-  
tos con 5 - 10 átomos de carbono, por ejemplo, grupos metilo,  
etilo, n-, sec.-, terc.butilo, octilo, ciclohexilo, fenilo,  
p-, m-, p-tolilo, naftilo, y bencilo.

20

25

Esteres de ácidos  $\alpha$ -halogenocarboxílicos adecuados son los  
ésteres de alquilo ó de arilo del ácido cloroacético, de los  
ácidos propiónicos, butírico, 2-etil-hexánico, estearínico,  
fenilacético, difenilacético, dimetilacético e isopropilacé-  
tico, clorados en la posición  $\alpha$ .

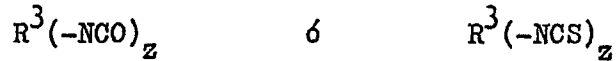
30

Productos de partida asimismo adecuados según la -  
presente invención son los ésteres de ácidos  $\alpha$ -halogenocar-  
boxílicos de fórmulas generales:





cedimiento son los compuestos de fórmulas generales:



5 en las que  $R^3$  significa un radical alifático, en caso dado  
sustituído, conteniendo 1 - 20 átomos de carbono, un radical  
aromático, en caso dado sustituído, conteniendo 5 - 12 áto-  
mos de carbono, un radical cicloalifático, conteniendo 5 - 12  
10 átomos de carbono, un radical alifático, aromático, conte-  
niendo 6 - 20 átomos de carbono y un radical heterocíclico  
aromático ó cicloalifático, que contiene ó está sustituido  
por heteroátomos tales como N, O ó S y que tiene 5 - 12 áto-  
mos de carbono. Tienen especial preferencia los radicales -  
alifáticos que contienen 2 - 6 átomos de carbono, fenilo, to-  
15 lilo, naftilo, difenilmetano y difeniléter. z es un número -  
entero de 1 a 4, especialmente 2 ó 3.

Los monoisocianatos empleados en la presente inven-  
ción son compuestos alifáticos y aromáticos que contienen un  
grupo NCO en la molécula y que, en caso dado, pueden estar -  
20 sustituidos por heteroátomos, por ejemplo, alquilisocianatos  
tales como etil-, metil-, butil-, dodecil-, estearil- y no-  
nilisocianatos, monoisocianatos aromáticos, en caso dado sus-  
tituidos, tales como fenil-, tolil-, isopropil-, nonilisocia-  
nato, nitro-, alcoxi-, aroxi-, cloro-, dicloro-, tricloro-,  
25 tetracloro-, pentacloro-, bencil-, ó bromofenilisocianato ó  
los ésteres de ácido isocianatobenzóico ó ésteres de ácido -  
isocianatoftálico, y los ésteres de ácido isocianatoisofáli-  
co, isocianatobenzonitrilo, isocianatos cicloalifáticos, ta-  
les como ciclohexilisocianato e isocianatos insaturados ta-  
30 les como alil-, oleil- ó ciclohexenilisocianato.



Como componentes de partida a emplear según la presente invención entran además en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos (véase Annalen, 562, páginas 75 a 136),  
5 por ejemplo, etilendiisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato, hexametil-1,6-diisocianato, dodecan-1,12-diisocianato, -  
ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato y cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-  
-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (patente US 3.401.190),  
10 hexahidrotoluilén-2,4- y -2,6-diisocianato, y cualquier mezcla de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/ó -1,4-fenilén-diisocianato, perhidrodifenilmetan-2,4'- y/ó -4,4'-diisocianato, fenilén-1,3- y -1,4-diisocianato, toluilén-2,4- y -2,6-diisocianato y cualquier mezcla de estos isómeros, difenilmetan-  
15 -2,4'- y/ó -4,4'-diisocianato, naftilén-1,5-diisocianato, -trifenilmetan-4,4',4''-triisocianato, polifenil-polimetilén-poliisocianatos, obtenibles por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y que se describen, por ejemplo, en las patentes británicas números 874.530 y 848.671, -  
20 arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen, - por ejemplo, en la patente US no. 3.277.138, poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, tal y como se describen - en la patente US No. 3.152.162, los diisocianatos descritos en la patente US 3.492.330, poliisocianatos que contienen -  
25 grupos alofanato según se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 994.890 y 1.288.688 y en la patente US No. 3.769.318, poliisocianatos conteniendo grupos isocianurato, según se describen, por ejemplo, en las patentes británicas Nos. 843.841, 1.091.949, 1.267.011, 1.304.936 y 1.305.036, -  
30 poliisocianatos conteniendo grupos uretano, según se descri-



ben, por ejemplo, en la patente británica 1.303.201 ó en la patente US 3.394.164, poliisocianatos conteniendo grupos úrea acilados según la patente US 3.517.039, poliisocianatos conteniendo grupos biuret, según se describen, por ejemplo, en la patente US 3.124.605, y en las patentes británicas Nos. - 889.050 y 1.308.652, poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización según se describen, por ejemplo, en la patente US 3.654.106, poliisocianatos conteniendo grupos éster según se mencionan, por ejemplo, en las patentes británicas 956.474, 1.072.956 y 1.086.404 y en la patente US No. - 3.567.763 y los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente US 3.120.502. - También se pueden emplear los residuos de destilación obtenidos de la producción comercial de isocianatos y que aún contienen grupos isocianatos, en caso dado disueltos en uno ó varios de los poliisocianatos arriba mencionados. Asimismo se puede emplear cualquier mezcla de los poliisocianatos arriba mencionados.

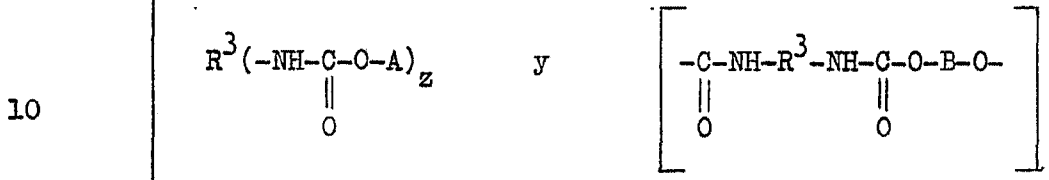
Preferentemente se emplean las mezclas comercialmente de fácil obtención de toluilendiisocianatos, m-fenilendiisocianato, así como los condensados fosgenados de anilina y formaldehído de estructura polifenilen-metilénica y los compuestos simétricos 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 4,4'-diisocianatodifeniléter, p-fenilen-diisocianato, 4,4'-diisocianato-difenil-dimetilmetano, diisocianatos hidroaromáticos análogos, así como hexametilendiisocianato.

Los isocianatos se pueden emplear en su forma libre, ó parcial ó totalmente en forma de isocianatos enmascarados que reaccionan como los correspondientes isocianatos libres bajo las condiciones de reacción dadas y que se han -



obtenido por reacción con compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos.

5 Los compuestos de isocianato enmascarados empleados son preferentemente los ésteres de ácido carbámico, obtenidos de compuestos mono- y polihidroxi aromáticos y alifáticos, por ejemplo, ésteres de ácido carbámico de las fórmulas generales



15 donde R<sup>3</sup> significa un resto orgánico de un iso(tio)cianato y A, que representa un radical orgánico de un compuesto monohidroxilado, y B, que significa el radical orgánico de un compuesto hidroxilado di- ó trifuncional, significan un radical alifático conteniendo 1 - 10 átomos de carbono, un radical cicloalifático conteniendo 5 - 10 átomos de carbono, un radical aralifático - aromático conteniendo 6 - 12 átomos de carbono y un radical aromático conteniendo 5 - 12 átomos de carbono, pudiendo estos radicales estar también, en caso dado, sustituidos; z significa un número entero de 1 a 4.

20 Como ejemplos sean mencionados los ésteres de ácido carbámico de fenól, cresoles isómeros, sus mezclas industriales y compuestos hidroxilado aromático similares, monoalcoholes alifáticos tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, ciclohexanol, alcohol bencílico y dioles ó polioles alifáticos, tales como etilenglicol y trimetilolpropano.

30 Los uretanos se pueden emplear como tales ó produ-



cirse in situ por reacción con alcoholes. Si para la reacción se emplean O-alquiluretanos se pueden presentar hasta un 100 % de los grupos isocianato en forma de O-alquiluretano.

5 En lugar de los (poli)isocianatos arriba mencionados se pueden emplear los (poli)isotiocianatos análogos.

Según una realización preferente de la invención, la amina y el éster de ácido  $\alpha$ -halogenocarboxílico se calientan, por lo genral, en un disolvente a temperaturas de 10 20 - 220°C ó uno de los dos componentes se introduce en la solución calentada del segundo reactante. Terminada la primera etapa de reacción, que se desarrolla bajo liberación de haluro de hidrógeno y/ó alcohol ó fenol, se agrega el isocianato y la reacción se termina a temperaturas de 80 - 250°C.

15 La reacción se puede realizar también bajo un gas protector inerte, tal como CO<sub>2</sub> ó nitrógeno ó, especialmente cuando los componentes son fácilmente volátiles, en un autoclave.

Como disolventes se pueden emplear aquellos que 20 son inertes en la reacción y con respecto a los productos de reacción. Ejemplos de éstos son, por ejemplo los hidrocarburos alifáticos y aromáticos de punto de ebullición mas elevado en caso dado halogenados, tales como los aceites de parafina, cloroparafina, clorobenceno, diclorobencenos, nitrobeneno, 25 tetralina, decalina, alquilbencenos ó alquilnaftalenos y difeniléteres.

Tiene sin embargo preferencia el empleo de disolventes que reaccionen con los isocianatos formando los así llamados isocianatos enmascarados, como mas arriba se ha descrito. Estos disolventes se pueden emplear, si se desea, 30 jun



to con los disolventes arriba mencionados. Estos disolventes preferentes son en particular los disolventes, que contienen átomos de hidrógeno activo, que reaccionan con los isocianatos formando derivados de isocianatos tales como uretanos, -  
5 que se pueden transformar bajo calentamiento fácilmente en - los isocianatos libres. Los disolventes fenólicos tienen especial preferencia, por ejemplo, el fenol, cresol ó las mezclas de los mismos.

Según la presente invención, la reacción se puede  
10 acelerar mediante el empleo de catalizadores. A continuación se mencionan ejemplos de catalizadores adecuados:

1) Aminas terciarias tales como trietilamina, tri-  
butilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-coomorfoli-  
na, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,  
15 2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-di-  
metilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-die-  
tilbencilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclo-  
hexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dime-  
til- $\beta$ -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol y 2-metilimida-  
20 zol.

2) Aminas terciarias conteniendo átomos de hidró-  
geno reactivos con respecto a los grupos isocianato, por ejem-  
plo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanola-  
mina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, y sus -  
25 productos de reacción con óxidos alquilénicos, tales como -  
óxido propilénico y/ó óxido etilénico.

3) Silaminas que contienen enlaces carbono-silicio  
(véase patente alemana 1.229.290) por ejemplo, 2,2,4-trimetil-  
-2-silamorfolina y 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxa-  
30 no.



4) Bases que contienen nitrógeno, tales como hidróxidos tetraalquilamónicos y hexahidrotiazinas.

5) Compuestos organometálicos, en especial hierro, plomo y/ó estaño. Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente, en consideración las sales del estaño (II) de los ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquilestaño (IV), tales como dicloruro dibutilestánnico, ó las sales de hierro, tales como acetilacetato férrico ó cloruro férrico, óxido de plomo, carbonato de plomo ó carboxilato de plomo.

Otros catalizadores que pueden ser empleados en el procedimiento de la presente invención se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo 7, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hansen-Verlag, Munich 1.966, en las páginas 96 a 102, así como en High Polymers, volumen XVI, parte I, (Polyuretanes-Chemistry) editado por Saunders y Frisch, Interscience Publisher, Nueva York, 1.962, en las páginas 129 - 217.

Los compuestos obtenidos según la presente invención pueden ser de alto peso molecular ó de bajo peso molecular. Esto depende principalmente de la selección de los productos de partida y de sus proporciones molares, que pueden variar entre amplios límites.

Como la reacción se efectúa por regla general en disolventes se obtienen los productos como soluciones. Estas soluciones se pueden emplear directamente como materiales de revestimiento. De ella se forman, mediante calentamiento a unos 100 a 500°C, revestimientos resistentes a la temperatura que química, térmica y físicamente son extraordinariamente resistentes.



Con respecto al empleo de estos sistemas, su miscibilidad con otros sistemas polímeros, métodos de ensayo y valores mecánicos que se pueden lograr se hace referencia a los detalles mencionados en la patente US 3.397.753.

5 Es de destacar especialmente la modificación, que también se describe allí, originada por el empleo simultáneo de poliésteres que contienen grupos hidroxilo reactivos, que con los compuestos de la presente invención, que aún contienen grupos NCO enmascarados ó libres, directamente ó después  
10 de disociar el grupo enmascarador, producen una prolongación ó bien reticulación de las moléculas a través de grupos uretano.

Ejemplo 1.

15 En una solución 246 g. (2 moles) de cloroacetato de etilo en 250 g. de cresol se introducen, en porciones, 198 g. (1 mol) de 4,4'-diamino-difenilmetano. Después se calienta durante 4 horas a 160 - 165°C y durante 3 horas a 185°C y se agregan después 250 g. de cresol y 250 g. (1 mol)  
20 de 4,4'-diisocianato-difenilmetano, éste último en porciones según lo exija la reacción exotérmica. A continuación se agita aún durante 7 horas a 190°C y durante 4 horas a 200°C. La polihidantoína se obtiene como solución viscosa marrón con bandas correspondientes en el espectro infrarrojo en 1710 y  
25 1765  $\text{cm}^{-1}$  y, después de diluir ulteriormente con cresol, co-churarse sobre una chapa, por etapas, primero a 200 y después a 300°C a una película de laca clara.

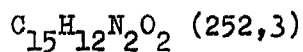
Ejemplo 2.

30 En la solución de 171 g. (1 mol) de cloroacetato -



de fenilo en 300 g. de cresol se gotean 93 g. (1 mol) de ani  
lina. A continuación se agita durante 4 horas a 60°C y duran  
te 2 horas a 100°C. Se agregan entonces 119 g. (1 mol) de fe  
nilisocianato y la ulterior reacción se efectúa durante 4 ho  
5 ras a 100°C, 4 horas a 150° y 7 horas a 200°C. Se forma una  
solución de la hidantoína que se evapora en vacío a la trom-  
pa de agua. La recristalización en etanol da 160 g. de 1,3-  
-difenilhidantoína del punto de fusión 128 - 133°C. Una mues  
tra, recristalizada de nuevo en etanol, funde a 136 - 137°C.

10



Calculado :	C 71,4	H 4,8	N 11,1
Hallado:	71,3	5,0	11,2

15

#### Ejemplo 3.

246 g. (2 moles) de cloroacetato de etilo y 198 g.  
(1 mol) de 4,4'-diamino-difenilmetano en 250 g. de cresol se  
calientan durante 2 horas a 160°C y después durante 10 horas  
a 170°C. A continuación se gotean 238 g. (2 moles) de fenil-  
isocianato y la reacción se completa en el transcurso de 5 -  
20 horas a 200°C. La hidantoína formada está caracterizada por  
las bandas en 1700 y 1755  $cm^{-1}$ .

20

#### Ejemplo 4.

En 250 g. de cresol se introduce 123 g. (1 mol) de  
cloroacetato de etilo y 93 g. (1 mol) de anilina. Después se  
calienta la mezcla a 160°C, la temperatura se aumenta lenta-  
mente, en el transcurso de 8 horas, a 185°C y hasta terminar  
la condensación se mantiene durante 5 horas a la misma tempe-  
ratura, durante lo cual se expulsan etanol y cloruro de hi-  
30

25

30



5 drógeno. A continuación se gotean 119 g. (1 mol) de feniliso  
cianato y la mezcla de reacción se agita durante 4 horas a -  
200 - 205°C y durante 7 horas a 205 - 210°C. Se obtiene una  
solución de hidantoína con bandas características para la hi  
dantoína en 1710 y 1760  $\text{cm}^{-1}$ .

N O T A

10 Descrita suficientemente la naturaleza del inven-  
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha  
cerse 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 presente invento corresponde a una Solicitud de Paten  
te presentada en Alemania, con fecha 11 de abril de 1.973, ba  
15 jo el número P 23 18 154.6, acogiéndose por lo tanto a los -  
beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vi-  
gor, siendo lo que constituye la esencia del referido inven-  
to y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años  
en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUES  
20 TOS QUE CONTIENEN COMO MINIMO UN GRUPO HIDANTOINA; caracteri  
zándose por lo siguiente:

25 1ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos  
que contienen como mínimo un grupo hidantoína, caracterizado  
porque, en una primera etapa, una mono-, di- ó poliamina se  
hace reaccionar con un éster de ácido  $\alpha$ -halogenocarboxílico  
y el producto de reacción en bruto, en una segunda etapa, se  
hace reaccionar con un mono-, di- ó poliisocianato ó -isotio  
cianato.

30 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque por equivalente de grupo amino primario -





se hacen reaccionar entre 0,9 y 1,1 % de equivalentes de un éster de ácido  $\alpha$ -halogenocarboxílico y como mínimo un equivalente de un poliisocianato.

5

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque toda la reacción se efectúa en un disolvente.

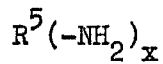
4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se emplea un hidrocarburo alifático ó aromático, en caso dado sustituido, ó un disolvente fenólico.

10

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la primera etapa de reacción se efectúa a temperaturas de 20 - 220°C y la segunda etapa de reacción a temperaturas de 80 - 250°C.

15

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea una amina de fórmula general



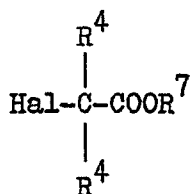
20

en la que x significa un número entero de 1 a 4 y  $R^5$  significa un radical alifático, en caso dado sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono y un radical alifático aromático, en caso dado sustituido con 6 a 20 átomos de carbono ó un radical aromático, en caso dado sustituido con 5 a 12 átomos de carbono.

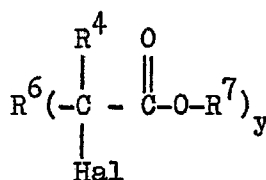
25

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un éster de ácido  $\alpha$ -halogenocarboxílico de fórmulas generales





ó



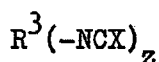
5

10

en las que  $R^4$  y  $R^7$ , que son iguales ó diferentes, significan hidrógeno, un radical alifático con 1 - 10 átomos de carbono, un radical alifático-aromático con 6 - 12 átomos de carbono ó un radical aromático con 5 - 12 átomos de carbono, Hal significa un átomo de halógeno,  $R^6$  significa un enlace ó tiene el significado de  $R^4$  e y representa un número entero de 1 - 3.

15

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un iso(tio)cianato de fórmula general



20

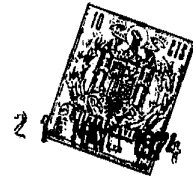
en la que X significa O, ó S, z representa un número entero de 1 - 4, y  $R^3$  significa un radical alifático, en caso dado sustituido, con 1 - 20 átomos de carbono, un radical aromático con 5 - 12 átomos de carbono, un radical cicloalifático con 5 - 12 átomos de carbono, un radical alifático-aromático con 6 - 20 átomos de carbono, un radical aromático ó cicloalifático que contiene ó está sustituido por un heteroátomo tal como N, O ó S y contiene 5 - 12 miembros de anillo.

25

30

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque todo ó parte del iso(tio)cianato se emplea en forma enmascarada.





5

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una poliamina aromática, conteniendo como mínimo dos grupos amino primarios, se hace reaccionar con un éster de ácido  $\alpha$ -halogenocarboxílico y el producto de reacción se hace reaccionar, a su vez, con un poliiso(tio)cianato aromático conteniendo como mínimo dos grupos iso(tio)cianato.

10

11ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos que contienen como mínimo un grupo hidantoína, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

21 MAYO 1974

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y ASOCIADOS

Firmado: L. Gaeta Fernández