

PATENTE DE INVENCION

Ref. Le A 15 007-Sp.

Int. Cl.:	C07D

425 192

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS QUE  
CONTIENEN GRUPOS HIDANTOINA.

=====

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

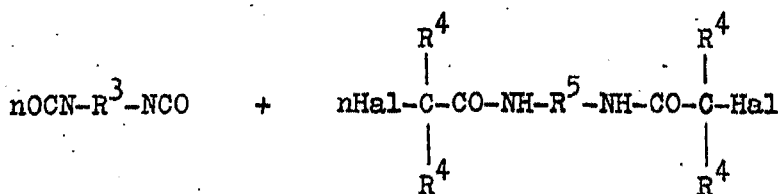
=====

Ya se conoce la obtención de polihidantoínas  
por reacción de derivados de ésteres glicínicos, como  
mínimo difuncionales, con poliisocianatos (véase paten  
te francesa 1.484.694). Este método de formación de po  
5 lihidantoínas se puede representar mediante la siguien

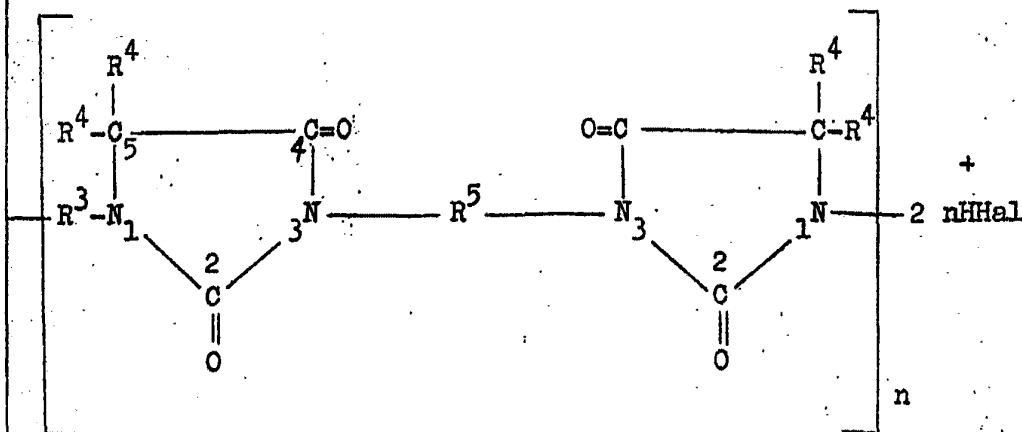


El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de compuestos que contienen grupos hidantoína, que se caracteriza porque compuestos que contienen isocianato ó grupos isocianato se hacen reaccionar con compuestos que contienen como mínimo 1, preferentemente 2 grupos de amida de ácido  $\alpha$ -halogenocarboxílico ó un grupo diamida de ácido  $\alpha, \alpha'$ -dihalogenodicarboxílico.

Las reacciones básicas que son posibles en este procedimiento se ilustran mediante las ecuaciones 2 y 3, en las que se emplea un diisocianato como ejemplo.

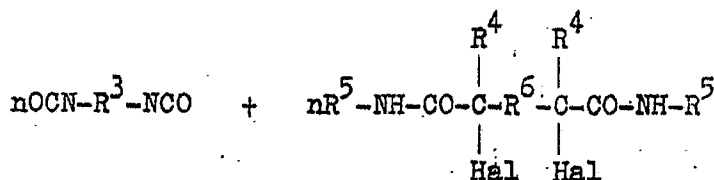


IV

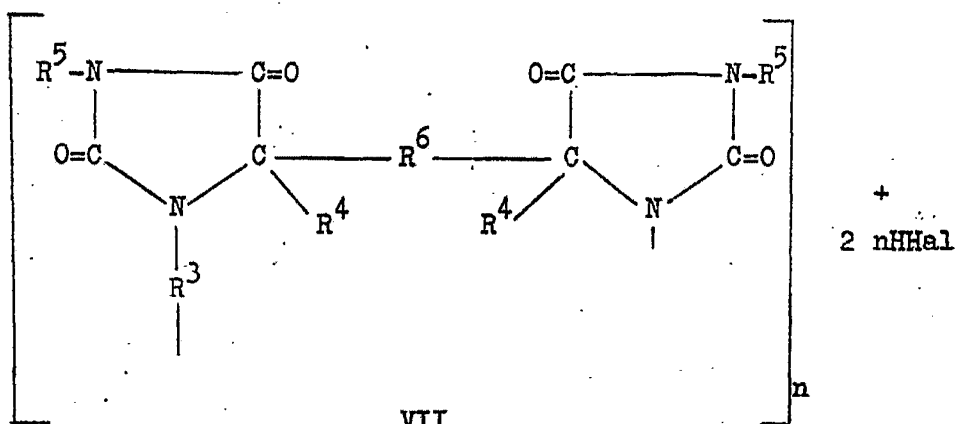


V

Ecuación 2



VI



VII

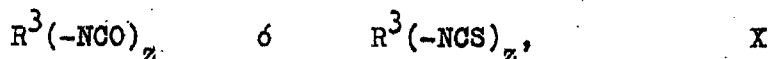
Ecuación 3

El procedimiento se puede realizar en principio con todos los compuestos conocidos que contienen grupos iso (tio)cianato. Al emplear monoiso(tio)cianato y un compuesto que solo contenga una agrupación  $\alpha$ -halogenocarbonamida se forman compuestos con solo un anillo de hidantoína. Por otra parte, los poliiso(tio)cianatos y los compuestos que contienen varios grupos  $\alpha$ -halogenocarbonamida producen sustancias lineales ó ramificadas, oligómeras ó también polímeras, según las proporciones de reactivos empleadas, y estas sustancias contienen anillis de hidantoína como miembros de enlace. En tales casos, la cadena se continúa a través de los átomos de nitrógeno en la posición 1-3-3-1 de los anillos de hidantoína resultantes cuando los di- y poliiso(tio)cianatos se hacen reaccionar con amidas de ácido  $\alpha$ -halogenocarboxílico -

que se pueden obtener de ácido  $\alpha$ -halogenocarboxílico de fórmula VIII y di- y poliamidas de fórmula IX, mientras que cuando se emplean amidas de ácido  $\alpha$ -halogenocarboxílico, mono- ó polifuncional, que se pueden obtener por condensación de compuestos que contienen varios grupos de ácido  $\alpha$ -halogenocarboxílico de fórmula XI con mono-aminas y poliaminas, preferentemente con monoaminas de fórmula IX, la cadena se continúa asimismo a través de los átomos de carbono en la posición 5 del anillo hidantoínico.

Estas posibilidades de reticulación se pueden realizar independientemente ó en combinación entre sí para la obtención de las sustancias reticuladas de alto peso molecular. Las reacciones estequiométricas representadas en las ecuaciones 2 y 3 entre un diisocianato y las dos amidas de ácido  $\alpha$ -halogenocarboxílico difuncionales de fórmulas IV y VI sirven solamente como ejemplo para la síntesis de polímeros lineales.

Mono- y poliiso(tio)cianatos adecuados para el procedimiento son los compuestos de fórmulas generales



en las que  $R^3$  significa un radical alifático, en caso dado sustituido, conteniendo 1 - 20 átomos de carbono, un radical aromático, en caso dado sustituido, conteniendo 5 - 12 átomos de carbono; un radical cicloalifático, conteniendo 5 - 12 átomos de carbono, un radical alifático, aromático, conteniendo 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 anillo. Tienen especial preferencia los radicales alifáticos que contienen 2 - 6 átomos de carbono, fenilo, toli-  
lo, naftilo, difenilmetano y difeniléter; z es un número en-  
tero de 1 a 4, especialmente 2 ó 3.

5 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 -  
sustituídos por heteroátomos, por ejemplo, alquilisocianatos,  
tales como etil-, metil-, butil-, dodecil, estearil- y nonil  
10 isocianatos, monoisocianatos aromáticos, en caso dado susti-  
tuídos, tales como fenil-, tolil-, isopropil-, nonilisociana-  
to, nitro-, alcoxi-, aroxi-, cloro-, dicloro-, tricloro-, te-  
tracloro-, pentacloro-, bencil-, ó bromofenilisocianato ó -  
los ésteres de ácido isocianatobenzóico ó ésteres de ácido -  
15 isocianatoftálico, y los ésteres de ácido isocianato-isoftáli-  
co, isocianatobenzonitrilo, isocianatos cicloalifáticos, ta-  
les como ciclohexilisocianato e isocianatos insaturados ta-  
les como alil-, oleil- ó ciclohexenil-isocianato.

20 Como componentes de partida a emplear según la pre-  
sente invención entran además en consideración los poliiso-  
cianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáti-  
cos y heterocíclicos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáti-  
cos y heterocíclicos (véase Annalen, 562, páginas 75 a 136),  
por ejemplo, etilendiisocianato, tetrametilen-1,4-diisociana-  
25 to, hexametil-1,6-diisocianato, dodecan-1,12-diisocianato, -  
ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocia-  
nato y cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-  
-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (patente US 3.401.190)  
hexahidrotoluilén-2,4- y -2,6-diisocianato y cualquier mezcla  
30 de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/ó -1,4-fenilén-diisociana

to, perhidrodifenilmetan-2,4'- y/ó 4,4'-diisocianato, feilen-  
-1,3- y -1,4-diisocianato, toluilen-2,4- y -2,6-diisocianato  
y cualquier mezcla de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/ó  
-4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-  
5 -4,4',4''-triisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos,  
obtenibles por condensación de anilina-formaldehído y ulte-  
rior fosgenación y que se describen, por ejemplo, en las pa-  
tentes británicas números 874.430 y 848.671, arilpoliisocia-  
natos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en  
10 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 grupos alofanato  
según se describen, por ejemplo, en las patentes británicas  
15 994.890 y 1.288.688 y en la patente US 3.769.318, poliisocia-  
natos conteniendo grupos isocianurato, según se describen, -  
por ejemplo, en las patentes británicas Nº 843.841, 1.091.949,  
1.267.011, 1.304.936 y 1.305.036, poliisocianatos conteniend-  
do grupos uretano, según se describen, por ejemplo, en la pa-  
20 tente británica 1.303.201 ó en la patente US 3.394.164, poli-  
isocianatos conteniendo grupos úrea acilados según la paten-  
te 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 Nº 889.050 y 1.308.652, poliiso-  
25 cianatos obtenidos por reacciones de telomerización según se  
describen, por ejemplo, en la patente US 3.654.106, poliiso-  
cianatos 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 3.567.763 y los productos de -  
30 reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales

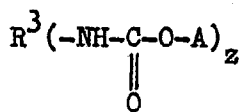
según la patente US 3.120.502.

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.

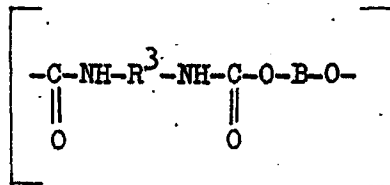
Preferentemente se emplean las mezclas comercialmente de fácil obtención de toluilendiisocianatos, m-fenilen diisocianato, así como los condensados fosfenados de anilina y formaldehído de estructura polifenilen-metilénica y los - compuestos simétricos 4,4'-diisocianatofenilmetano, 4,4'-diisocianatodifeniléter, 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.

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



y



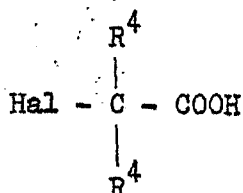
5 donde  $R^3$  significa un resto orgánico de un iso(tio)cianato y A, que representa un radical orgánico de un compuesto monohidroxilado, y B, que significa el radical orgánico de un compuesto hidroxilado di- ó trifuncional, significan un radical alifático  
10 co conteniendo 1 - 10 átomos de carbono, 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.

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

Los O-alquiluretanos se pueden emplear como tales ó producirse in situ por reacción de poliiso(tio)cianatos  
25 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.

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

25 Amidas de ácidos  $\alpha$ -halogenocarboxílicos, particularmente adecuadas para el procedimiento, son aquellas que se derivan de los ácidos  $\alpha$ -halogenocarboxílicos alifáticos de fórmula:



VIII

5

10

15

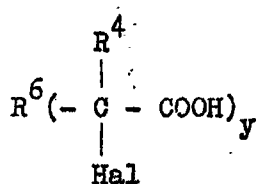
20

25

y sus derivados. En esta fórmula, Hal significa halógeno, - por ejemplo, F, Cl, Br ó I, preferentemente Cl; los dos grupos  $R^4$  pueden ser iguales ó diferentes y significan un radical aromático conteniendo 5 - 10 átomos de carbono, que también puede estar sustituido, un radical alifático conteniendo 1 - 20 átomos de carbono, un radical cicloalifático conteniendo 5 - 10 átomos de carbono ó hidrógeno. Dos radicales  $R^4$  junto con el átomo  $\alpha$ -carbónico pueden formar un anillo cicloalifático conteniendo 5 a 7 miembros de anillo. Los derivados de estos ácidos son preferentemente los haluros de ácido (cloruros de ácido). Los ésteres de alquilo  $C_1-C_{10}$  (ésteres de metilo, etilo, isopropilo ó hexilo) y los ésteres de arilo  $C_6-C_{10}$  (ésteres de fenilo, cresilo y naftilo).

Ejemplos de los ácidos  $\alpha$ -halogenocarboxílicos y de sus derivados son preferentemente el ácido cloroacético, además, el ácido propiónico, butírico, 2-etilhexanoico, esteárico, fenilacético, difenilacético, dimetilacético, isopropilacético y ciclohexanoico  $\alpha$ -halogenados, por ejemplo,  $\alpha$ -clorados ó  $\alpha$ -bromados.

Asímismo son adecuados los compuestos que contienen varios grupos ácido  $\alpha$ -halogenocarboxílico de fórmula:



XI

5

10

15

20

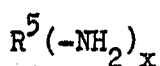
25

30

En esta fórmula,  $R^6$  significa un radical alifático conteniendo 1 - 10 átomos de carbono, un radical cicloalifático conteniendo 5 - 10 átomos de carbono, un radical aromático alifático conteniendo 6 - 10 átomos de carbono, un radical aromático conteniendo 5 - 10 átomos de carbono ó un enlace sencillo e y representa un número entero de 1 a 3. Estos compuestos se obtienen, por ejemplo, al  $\alpha, \alpha'$ -clorar ó bien -bromar ácidos carboxílicos polibásicos, tales como ácido -succínico, adípico, glutárico, sebácico ó fenilen-diacético.

Tienen preferencia las distintas formas estereoisoméricas de los ácidos dicloro- y dibromo-succínicos que se pueden obtener de ácido maléico y ácido fumárico.

Monoaminas y poliaminas adecuadas para la obtención de las amidas de ácidos halogenocarboxílicos son compuestos de fórmula

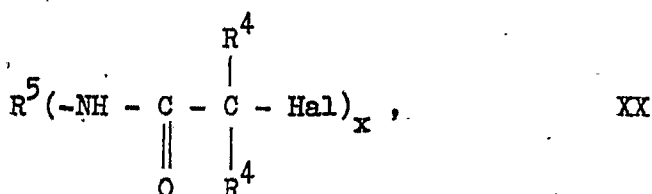


IX

en la que  $R^5$  significa radicales alifáticos, aromáticos, alifático-aromáticos ó heterocíclicos, en caso dado sustituidos. Preferentemente,  $R^5$  tendrá el mismo significado que  $R^3$ ; x es un número entero de 1 a 4. Con preferencia se emplea propilamina, ciclohexilamina, anilina, hexametildiamina, m- y p-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano y 4,4'-diaminodifeniléter, toluilen-2,4- ó -2,6-diamina y la mezcla de ami-

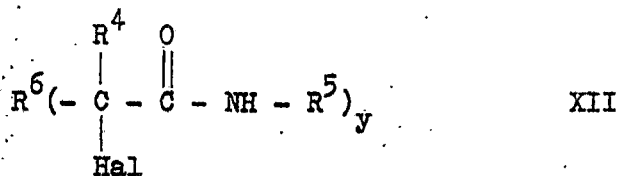
nas comercial obtenida por condensación de anilina con formaldehído.

Las amidas de ácidos  $\alpha$ -halogenocarboxílicos mono- y polifuncionales, representadas por la fórmula general



en la que  $R^4$ ,  $R^5$ , Hal y x tienen los significados arriba indicados, se pueden obtener en forma conocida, por ejemplo, - de los derivados de haluros de ácidos  $\alpha$ -halogenocarboxílicos ó derivados de ésteres de ácidos  $\alpha$ -halogenocarboxílicos del compuesto VIII y aminas de fórmula IX ó de los isocianatos - (X) correspondientes a estas aminas y ácidos  $\alpha$ -halogenocarboxílicos (VIII).

Las amidas de ácidos  $\alpha$ -halogenocarboxílicos mono- funcionales y polifuncionales representadas por la fórmula



donde  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , Hal e y tienen los significados arriba indicados, se pueden obtener en forma similar de los correspondientes derivados del compuesto XI y aminas de fórmula IX, - preferentemente con x = 1 (ó mas) ó los isocianatos (X) co-

respondientes.

Para la realización del procedimiento según la presente invención, el producto de partida se puede disolver en un disolvente y después calentar a temperaturas alrededor de 5 60 - 350°C. Ventajosamente se conducirá una corriente lenta de un gas inerte (por ejemplo nitrógeno ó CO<sub>2</sub>) por encima ó a través de la solución de reacción, para retirar mas rápidamente el haluro de hidrógeno que se forma. La reacción ha - terminado generalmente cuando cesa el desarrollo de haluro - 10 de hidrógeno. El tiempo de reacción puede ascender, por ejemplo de 1 - 50, preferentemente de 1 - 20 horas.

La reacción se puede modificar agregando lentamente uno ó varios reactantes al disolvente inerte ó al otro - reactante, en caso dado en solución solo a temperaturas elevadas, de por ejemplo 80 a 220°C. 15

Por otra parte no es necesario preparar las amidas de ácidos  $\alpha$ -halogenocarboxílicos independientemente y aislarlas antes de ser empleadas para el procedimiento de preparar las polihidantoínas de la presente invención. Asimismo - se pueden preparar en una reacción en un solo recipiente, en caso dado en un disolvente, por ejemplo, haciendo reaccionar los correspondientes ácidos  $\alpha$ -halogenocarboxílicos con una cantidad equivalente de isocianato correspondiente al - componente amina ó haciendo reaccionar los correspondientes 20 haluros de ácidos  $\alpha$ -halogenocarboxílicos, ó los ésteres obtenidos de ellos, mediante una reacción con reactivos fenólicos, tales como monoalcoholes ó polioles, con el componente amina, por ejemplo, a temperaturas entre -20 y 200°C, pudiéndose reaccionar entonces directamente, por ejemplo, dentro - 25 del margen de temperaturas indicadas, con el mismo ó con -- 30

otro de los componentes isocianato, arriba mencionados, con objeto de obtener los compuestos que contienen anillos de hidantoína.

Alternativamente, la reacción se puede efectuar -  
5 por etapas, reaccionando primeramente parte del isocianato ó del O-alkiluretano con el derivado de amida de ácido  $\alpha$ -halogenocarboxílico, por ejemplo, a 50 - 200°C y después reaccionando el producto con el mismo ó con otro de los componentes isocianato arriba mencionados, O-feniluretanos u O-alkiluretanos, por ejemplo, a la misma temperatura.

10 Como disolventes se pueden emplear aquellos que 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 elevado, en caso dado halogenados, tales como los aceites de parafina, 15 cloroparafina, clorobenceno, diclorobenceno, nitrobenceno, tetralina, decalina, alquilbencenos ó alquilnaftalenos y difeniléteres.

20 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, junto con los disolventes arriba mencionados. Disolventes que forman isocianatos enmascarados son en particular los disolventes, que contienen átomos de hidrógeno activo, que reaccionan con los isocianatos formando derivados de isocianatos 25 tales como uretanos, que se pueden transformar bajo calentamiento fácilmente en los isocianatos. Los disolventes fenólicos tienen especial preferencia, por ejemplo, fenol, cresol 30 ó las mezclas de los mismos.

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

5 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,  
2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaimnoetil-piperazina, N,N-di-  
metilbencilamina, bis-(n,N-dietilaminoetil)adipato, N,N-dietil-  
10 benzilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohe-  
xilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil-  
- $\beta$ -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol y 2-metilimidazol.

15 2) Aminas terciarias conteniendo átomos de hidróge-  
no reactivos con respecto a los grupos isocianato, por ejem-  
plo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolami-  
na, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, y sus pro-  
ductos de reacción con óxidos alquilénicos, tales como óxido  
propilénico y/ó óxido etilénico.

20 3) Silaaminas 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-  
no;

4) Bases que contienen nitrógeno, tales como hidró-  
xidos tetraalquilamónicos y hexahidrotriazinas;

25 5) Compuestos organometálicos, en especial hierro,  
plomo y/ó estaño. Como compuestos de organoestaño entran pre-  
ferentemente 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 co-  
30 mo dicloruro dibutilestánnico, ó las sales de hierro, tales

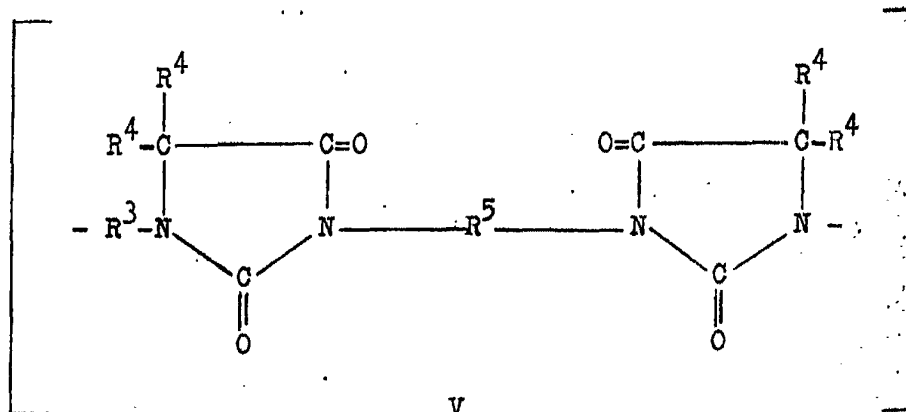
como acetilacetato férrico ó cloruro férrico, óxido de plomo, carbonato de plomo ó carboxilato de plomo.

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-Hanser-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 sección de los productos de partida y de sus proporciones molares.

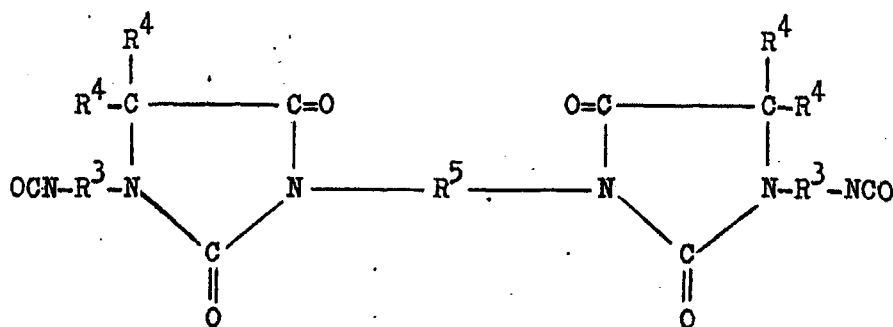
1) Si se emplean reactivos "monovalentes" se obtienen compuestos con solamente un anillo de hidantoína.

2) Si se hace reaccionar un mol de una amida de ácido bis- $\alpha$ -halogenocarboxílico con  $2/n$  moles de un poliisocianato que contenga  $n$  grupos NCO, entonces se obtiene un producto de alto peso molecular, donde  $n > 1$ , preferentemente  $n = 2$ , por ejemplo, cuando un diisocianato de fórmula II se hace reaccionar con una amida de ácido bis- $\alpha$ -halogenocarboxílico de fórmula IV, se obtiene un producto de alto peso molecular que contiene la siguiente unidad estructural recorrente:

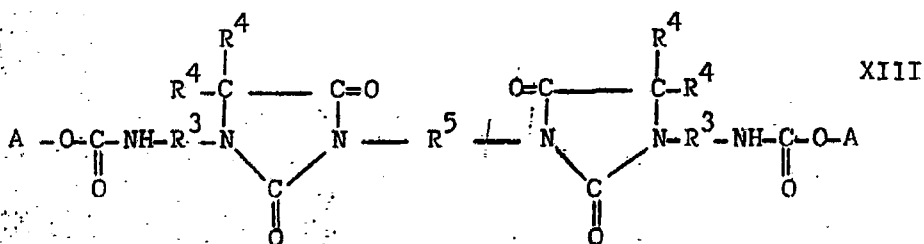


10 3) Si, por otra parte, 1 mol de una amida de ácido bis- $\alpha$ -halogenocarboxílico se hace reaccionar con  $4/n$  moles de un poliiso(tio)cianato que contiene  $n$  grupos NCO por molécula, entonces si  $n > 1$ , preferentemente  $n = 2$ , el producto obtenido contiene  $n$  anillos de hidantoína por molécula, por ejemplo, cuando un isocianato de fórmula II se hace reaccionar con una amida de ácido bis- $\alpha$ -halogenocarboxílico de fórmula IV, se obtiene un anillo hidantoínico que contiene grupos NCO según se representa por la fórmula siguiente:

15

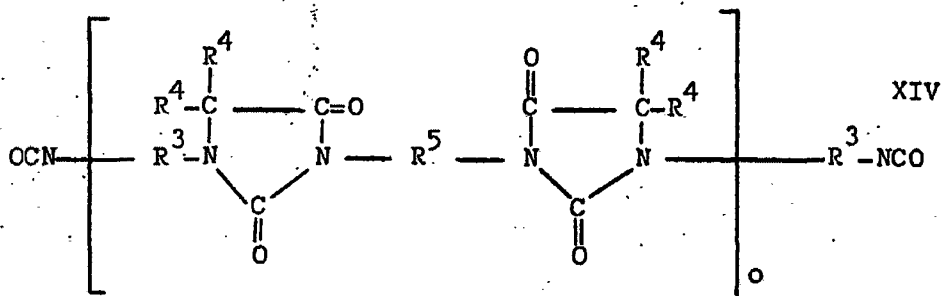


Si la reacción se efectúa con un derivado de un diisocianato, es decir, con un así llamado diisocianato, enmascarado, o si se emplea un disolvente fenólico, por ejemplo, fenol, cresol o mezcla de los mismos entonces se obtiene el producto de fórmula

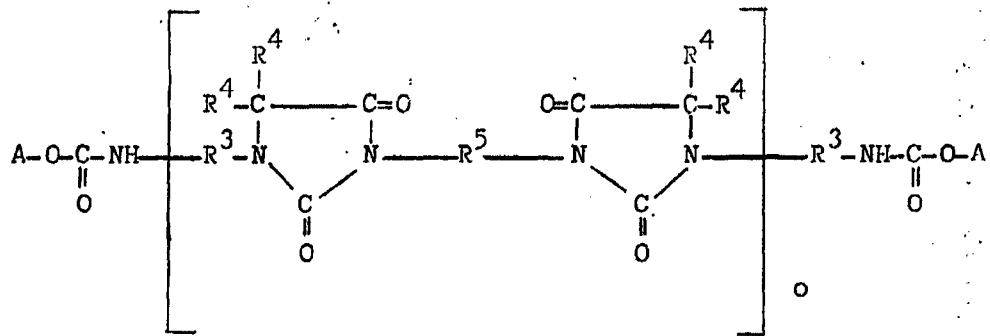


15 donde A significa un resto alifático o aromático como arriba se ha descrito.

4) Si por un mol de la amida del ácido bis- $\alpha$ -halógenocarboxílicos se emplea una cantidad de poliisocianato con n grupos NCO por molécula, que se encuentra entre 2/n y 4/n moles, entonces si n > 1, preferentemente n = 2, se obtienen productos de la siguiente fórmula



30 donde o = 2 hasta unos 200, especialmente 2 - 50, y en forma análoga con isocianatos enmascarados o disolventes fenólicos, se obtienen productos de fórmula.



XV

5

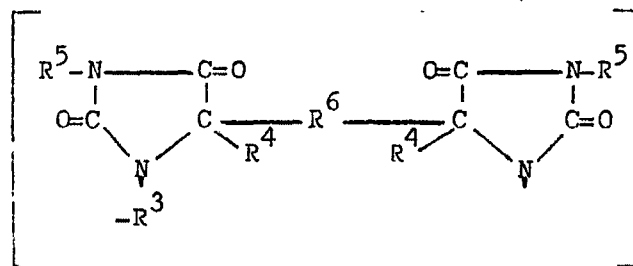
10

15

5.) Si en lugar de amidas de ácidos bis- $\alpha$ -halógenocarboxílicos según 2 - 4 se hacen reaccionar en forma análoga diamidas de ácidos  $\alpha, \alpha'$ -dihalógenodicarboxílicos de fórmula VI o bien de fórmula XXI para  $y = 2$ , entonces se obtienen productos dimeros hasta polímeros en los cuales los anillos de hidantoína están enlazados a través de los átomos del carbono de la posición 5,5'. Estos productos de reacción se caracterizan específicamente como sigue:

a) En lugar de productos de alto peso molecular de fórmula V se obtienen productos con unidades estructurales recurrentes de fórmula

20

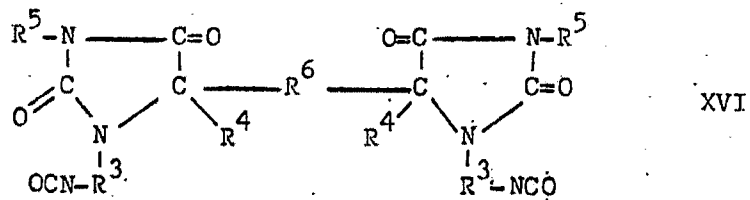


VII

25

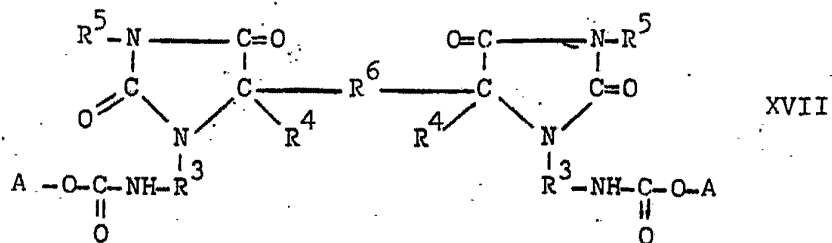
b) en lugar de hidantoínas de fórmula XII que contienen grupos NCO, se obtienen hidantoínas de la siguiente fórmula

5



o en forma enmascarada

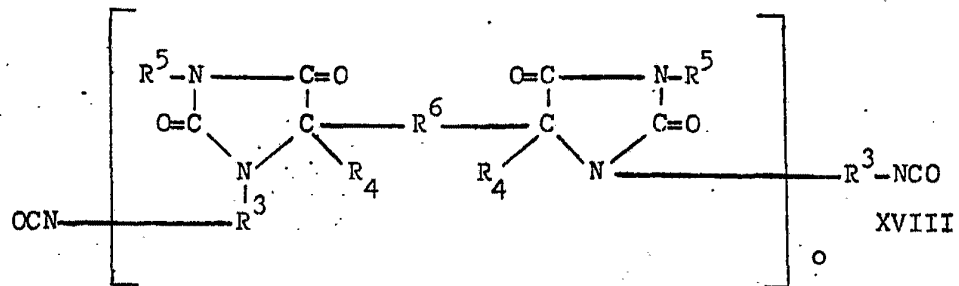
10



15

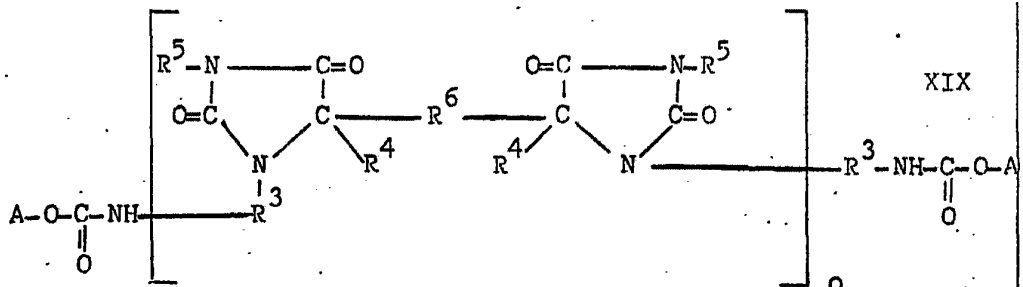
c) en lugar de oligómeros de fórmula se obtienen oligómeros de la siguiente fórmula.

20



o en forma enmascarada

25



30

Como la reacción se efectúa por regla general en disolventes, los productos se obtienen como soluciones. Estas soluciones se

pueden emplear directamente como materiales de revestimiento De ellas se forman, mediante calentamiento a unos 100 a 500°C, revestimientos resistentes a la temperatura que química, térmica y físicamente son extraordinariamente resistentes

5                    Aquí es de esperar que los grupos iso(tio)cianato, aún  
existentes en los productos por prolongación de cadena o bien  
reticulación, conduzcan a la formación de materiales de alto -  
peso molecular. Las sustancias se pueden obtener sin embargo  
también a través de isocianatos que sean superiores a divalen-  
10                    tes o de amidas de ácidos  $\alpha$ -halógenocarboxílicos (XX) de ami-  
nas (XX) de los ácidos  $\alpha$ -halógenocarboxílicos de fórmula poli-  
funcionales arriba mencionados, pudiendo oscilar la proporción  
del componente de reticulación entre límites muy amplios. Así,  
se forma, por ejemplo, a partir de 1 mol de 4,4',4"-tricloroacc  
15                    tanilidometano y 3 moles de 4,4'-diisocianato-difenilmetano, un  
oligómero compuesto de 3 anillos de hidantoina y 3 grupos NCO,  
en caso dado enmascarados. En las mezclas de reacción estequi-  
ométricas según ecuación 2, el componente de reticulación puede  
consistir ventajosamente en un iso(tio)cianato superior a difun-  
20                    cional y/o un derivado de amida de ácido  $\alpha$ -halógenocarboxílico  
superior a difuncional y la proporción de grupos NCO o de gru-  
pos de amida de ácido  $\alpha$ -halógenocarboxílico presentes en estos  
componentes puede ser de 0,2 - 50 moles %, preferentemente 0,5  
- 10 moles %

25                    Las resinas sintéticas, revestimientos o láminas así  
obtenidas tienen una excelente flexibilidad y dureza superfi-  
cial, así como una excelente resistencia a la abrasión y una -  
resistencia a todos los disolventes usuales, tales como alcoho  
les, hidrocarburos aromáticos y alifáticos y ésteres, éteres y  
cetonas, así como también contra el agua.

30                    Con respecto al empleo de estos sistemas, su miscibi

**POOR  
QUALITY**

bilidad con otros sistemas polímeros, métodos de ensayo y valores mecánicos que se pueden lograr, se hace referencia a los detalles mencionados en la publicación alemana DOS 1 494 443.

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 o libres, directamente o después de disociar el grupo enmascarador, producen una prolongación o bien reticulación de las moléculas a través de grupos uretano.

Ejemplo 1

a) Una solución de 56 g de NaOH en 140 g de agua y 113,0 g de cloruro cloroacético, se agregan alternativamente a 74,4 g de anilina en una mezcla de 200 g de tetrahidrofurano y 100 g de agua y la mezcla de reacción se agita durante 30 min a temperatura ambiente. El producto se elabora por evaporación del disolvente orgánico, bajo vacío y el precipitado resultante se recrystaliza.

Rendimiento: 108 g (87 % de la teoría) de  $\alpha$ -cloroacetanilida (alcohol), p. f. : 133°C

Análogo al ejemplo 1 a), se pueden obtener ulteriores  $\alpha$ -halógenocarboxilamidas, por ejemplo:

1,6-bis- $\alpha$ -cloroacetamido-hexano, p f : 128 - 130 °C (metanol)

1,3-bis- $\alpha$ -cloroacetamido-benceno, p.f. : 220 - 221°C (DMF/ acetónitrilo)

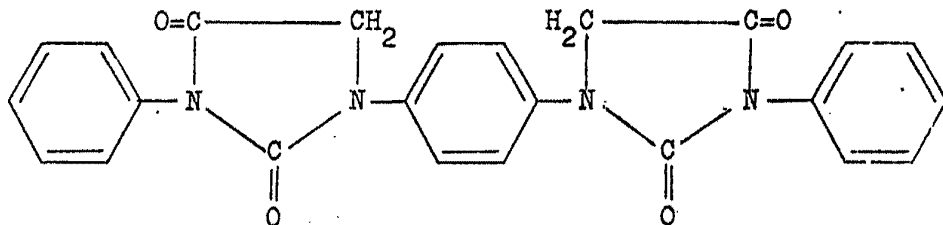
4,4'-bis- $\alpha$ -cloroacetamido-difenilmetano, p.f. : 232 °C (DMF/ alcohol),

4,4'-bis- $\alpha$ -cloroacetamido-difeniléter, p.f. : 234- 235 °C (dioxano)

b) 120 g de m-cresol se agregan a 31,2 g de  $\alpha$ -cloroa-

5 cetanilida, y a 80°C se introducen 25,0 g. de 4,4'-diisocianatodifenilmetano ajustándose la adición a la reacción exotérmica. La mezcla de reacción se calienta lentamente a 185°C y se mantiene a esta temperatura durante unas 12 horas hasta que cese el desarrollo de HCl, al mismo tiempo que se pasa a través nitrógeno anhidro.

Después de precipitar con alcohol y recristalizar en glicolmonometiléter se obtienen 29 g. (56 % de la teoría) de una dihidantoína de la estructura



La estructura de anillo hidantoína de este producto está confirmada por la típica absorción infrarroja a 1.700  $\text{cm}^{-1}$  y 1.755  $\text{cm}^{-1}$ , siendo su contenido en nitrógeno de un 10,3 % y el punto de fusión de 208 - 210°C.

20 c) La hidantoína (1 b) se obtiene asimismo mediante la siguiente reacción:

19,0 g. de ácido cloroacético y 23,8 g. de fenilisocianato se mezclan primeramente con 120 g. de m-cresol a 80°C. La mezcla de reacción se calienta entonces lentamente a 150 - 160°C y finalmente, una vez cesado el desarrollo de  $\text{CO}_2$ , se agregan 25,0 g. de 4,4'-diisocianatodifenilmetano a 120°C y la mezcla de reacción se calienta a continuación a 185°C. La mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura, al mismo tiempo que se pasa a través de la mezcla nitrógeno anhi-

25

30

dro, durante unas 12 horas ó hasta que haya cesado el desarrollo de HCl. La precipitación con alcohol dá una dihidantoina que tiene las bandas de absorción infrarroja típicas en 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$ , un contenido en nitrógeno de un 10,0 %, un contenido en cloro inferior a un 0,2 % y un punto de fusión de 192 - 195°C.

Ejemplo 2.

52,2 g. de 1,3-bis- $\alpha$ -cloroacetamido-benceno, en 160 g. de m-cresol, se mezclan, a 80°C, con 32,6 g. de 1,3-diisocianato-benceno según lo exija la reacción exotérmica. La mezcla de reacción se calienta entonces a unos 185°C y se mantiene a esta temperatura mientras se conduce a través nitrógeno durante unas 12 horas hasta haber terminado el desarrollo de HCl.

Se obtienen 230 g. de una solución aproximadamente al 30 % de polihidantoina en m-cresol. La solución tiene una viscosidad de 7.680 cP a 20°C y un contenido en cloro inferior a un 0,3 %. La presencia de la estructura de anillo hidantoinico está confirmada por la banda de absorción infrarroja típica a 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$ .

Ejemplo 3.

200 g. de la solución obtenida según el ejemplo 2, se mezclan con 3.000 g. de metanol (ó acetona) bajo fuerte agitación y el precipitado formado se lava con metanol y se seca a 80°C bajo vacío. Se obtienen 130 g. de la polihidantoina descrita en el ejemplo 2. Tiene un punto de plastificación de 300°C mostrando las bandas de absorción infrarroja típicas en 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$  con un contenido en nitrógeno

de un 15,9 %.

Ejemplo 4.

5 Según el método descrito en el ejemplo 2, se hacen reaccionar 53,8 g. de 1,6-bis- $\alpha$ -cloroacetamido-hexano, en - 170 g. de m-cresol, con 33,6 g. de 1,6-diisocianato-hexano, - primeramente a 80°C y después durante unas 12 horas a 185°C hasta terminar el desarrollo de HCl. Quedan así unos 242 g. de una solución cresólica aproximadamente al 30 % de polihidantoína con un contenido en cloro inferior a un 0,2 %, una viscosidad de 12.350 cP a 20°C con las bandas de absorción - 10 de hidantoína típicas en 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$ .

Según el procedimiento mencionado en el ejemplo 3 se puede precipitar la polihidantoína de su solución con ace- 15 tona. Después de separar por succión y secar se obtienen 100 g. de polihidantoína con un 0,25 % de cloro y un 15,2 % de - nitrógeno.

Ejemplo 5.

20 52,2 g. de 1,3-bis- $\alpha$ -cloroacetamido-benceno, una mezcla de 110 g. de m-cresol y 100 g. de fenol se mezclan a 120°C conforme al desarrollo de temperatura, con 50,0 g. de 4,4'-diisocianato-difenilmetano, después se calienta a 185°C y se mantiene a esta temperatura durante 12 horas conduciendo nitrógeno a través. 25

Se obtienen 297 g. de una solución aproximadamente al 30 % de polihidantoína, conteniendo un 0,2 % de cloro, - que a 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$  muestra las bandas de absorción infrarroja típicas de la hidantoína y que tiene una viscosidad de 9.600 cP a 20°C. 30

La precipitación del metanol efectuada según el ejemplo 3, suministra una polihidantoína sólida conteniendo un 12,5 % de nitrógeno.

5

Ejemplo 6.

10

Una solución de 50,0 g. de 4,4'-diisocianatodifenilmetano en 150 g. de tolueno se agrega a 52,2 g. de 1,3-bis- $\alpha$ -cloroacetamido-benceno en 210 g. de m-cresol a 80°C en una proporción ajustada a la reacción exotérmica. La mezcla de reacción se calienta entonces lentamente a 180°C con lo que se extrae el tolueno, y se mantiene durante unas 10 horas a 190°C.

15

La solución aproximadamente al 30 % de polihidantoína en cresol muestra las bandas de absorción infrarroja características para el anillo hidantoinico en 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$  teniendo una viscosidad de 7.283 cP a 20°C.

Ejemplo 7.

20

210 g. de m-cresol se mezclan con 34,8 g. de toluidiisocianato (mezcla de isómeros: 2,4 . 2,6 = 80 : 20) y se agregan 70,2 g. de 4,4'-bis- $\alpha$ -cloroacetamido-difenilmetano a 120°C calentándose la mezcla de reacción inmediatamente a 185°C mientras se pasa nitrógeno a través.

25

Después de un tiempo de reacción de unas 15 horas a una temperatura de 185 - 200°C, quedan 300 g. de una solución de polihidantoína en cresol. Esta solución tiene una viscosidad de 6.470 cP a 20°C, un contenido en cloro inferior a 0,2 %, teniendo bandas de absorción infrarroja en 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$ .

Ejemplo 8.

250 g. de m-cresol se mezclan, según las exigencias de la reacción exotérmica, en el plazo de aproximadamente 1 hora con 50,0 g. de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y a continuación con 70,2 g. de 4,4'-bis- $\alpha$ -cloroacetamidodifenilmetano. Se calienta directamente a unos 185°C y se mantiene a esta temperatura, al mismo tiempo que se conduce nitrógeno anhidro a través, durante unas 12 horas hasta terminar el desarrollo de HCl.

Se obtienen unos 355 g. de una solución cresólica aproximadamente al 30 % de polihidantoína, cuya viscosidad asciende a 12.770 cP a 20°C, teniendo un contenido en cloro inferior a un 0,2 % y mostrando las bandas de absorción de hidantoína típicas en 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$ .

La solución cresólica se precipita agitando con 5.000 g. de metanol. Después de separar por succión y secar quedan 240 g. de polihidantoína con un 10,5 % de nitrógeno y menos de un 0,2 % de cloro.

Ejemplo 9.

Empleando el método descrito en el ejemplo 8, se mezclan 240 g. de m-cresol con 50,4 g. de 4,4'-diisocianatodifeniléter seguido de 70,6 g. de 4,4'-bis- $\alpha$ -cloroacetamidodifeniléter a 120°C y la mezcla se hace reaccionar a 185°C durante 14 horas. Se obtienen 346 g. de una solución aproximadamente al 30 % de polihidantoína que tiene un contenido en cloro inferior a un 0,2 % y una viscosidad de 12.400 cP a 20°C. La precipitación de esta solución en metanol da 210 g. de una polihidantoína con un contenido en nitrógeno de un 10,4 % y un contenido en cloro inferior a 0,2 %. La estructura

ra hidantoínica está confirmada en ambos casos por las bandas de absorción infrarroja en  $1.700$  y  $1.755 \text{ cm}^{-1}$ .

Ejemplos 10 - 13.

5 Empleado el método descrito en el ejemplo 8, se mezclan 250 g. (ejemplo 10 y 11) ó 255 g. (ejemplo 12) ó 260 g. (ejemplo 13) de m-cresol con 50 g. (ejemplo 10) ó 51,0 g. (ejemplo 11) ó 53,0 g. (ejemplo 12) ó 55,0 g. (ejemplo 13) -  
10 de 4,4'-diisocianatodifenilmetano seguido de 70,6 g. de 4,4'-bis- $\alpha$ -cloroacetamido-difeniléter a  $120^{\circ}\text{C}$  y la mezcla de reacción se mantiene a  $185^{\circ}\text{C}$  durante unas 20 horas hasta cesar el desarrollo de HCl. Las soluciones resultantes contienen todas menos de un 0,2 % de cloro y tienen las bandas típicas de hidantoína en  $1.700$  y  $1.755 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro infrarrojo.  
15

El ejemplo 10 da 356 g. de una solución de polihidantoína con una viscosidad de 11.209 cP a  $20^{\circ}\text{C}$ ; el ejemplo 11 da 357 g. de una solución de polihidantoína con una viscosidad de 14.117 cP a  $20^{\circ}\text{C}$ ; el ejemplo 12 da 364 g. de una solución de polihidantoína con una viscosidad de 25.378 cP a  $20^{\circ}\text{C}$ ; el ejemplo 13 da 371 g. de solución de polihidantoína con una viscosidad de 12.835 cP a  $20^{\circ}\text{C}$ .  
20

Ejemplo 14.

25 220 g. de m-cresol se mezclan a  $120^{\circ}\text{C}$  en el plazo de 1 hora con 51,0 g. de 4,4'-diisocianatodifenilmetano. Seguidamente se calienta a  $185^{\circ}\text{C}$ , se introducen 52,2 litros de 1,3-bis- $\alpha$ -cloroacetamidobenceno y la mezcla se mantiene, conduciendo nitrógeno a través, durante unas 12 horas, hasta  
30 terminar el desarrollo de HCl, a  $185 - 190^{\circ}\text{C}$ .

5 Se obtienen unos 308 g. de una solución cresólica al 30 % de polihidantoína con una viscosidad de 30.843 cP a 20°C, con un contenido en cloro inferior a un 0,2 % y que en el espectro infrarrojo muestra las absorciones hidantoínicas típicas en 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$ .

Ejemplo 15.

10 620 g. de m-cresol se mezclan primeramente con 99,1 g. de 4,4'-diaminodifenilmetano, después con 113,0 g. de cloruro cloroacético y conduciendo nitrógeno anhidro a través se mantiene a 150°C hasta terminar el desarrollo de HCl. A continuación se agregan, a 120°C, 125,1 g. de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y se calienta directamente a 190°C. Después de 15 horas a 190°C quedan 884 g. de una solución cresólica de polihidantoína con un contenido en cloro inferior a un 0,2 %, las bandas de absorción típicas hidantoínicas en 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$  con una viscosidad de 8.370 cP a 20°C.

Ejemplo 16.

20 En 210 g. de m-cresol se introducen, a 120°C, según las exigencias de la reacción exotérmica, 32,0 g. de 1,3-diisocianatobenceno y seguidamente 37,8 g. de ácido cloroacético. Según el desarrollo de  $\text{CO}_2$  se calienta hasta 150 - 160°C. Terminado el desarrollo de  $\text{CO}_2$  se introducen finalmente a 120°C aún 51,0 g. de 4,4'-diisocianatodifenilmetano, se calienta directamente a 185°C y esta temperatura se mantiene, conduciendo a través nitrógeno anhidro, durante unas 12 horas hasta terminar el desarrollo de HCl.

30 Se obtienen 298 g. de una solución aproximadamente al 30 % de polihidantoína en cresol, cuya viscosidad ascien-

de a 20.700 cP a 20°C y teniendo un contenido en cloro inferior a un 0,2 %. La existencia de la estructura de anillo hidantoínico se confirma por las bandas de absorción infrarroja típicas en 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$ .

5                   La polihidantoína precipitada según el ejemplo 3 -  
contiene un 14,3 % de nitrógeno.

Ejemplo 17.

10                   a) 220 g. de m-cresol se mezclan, a 120°C, con 53,0  
g. de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y según las exigencias  
de la reacción exotérmica con 1,12 g. de ácido dibromosuccí-  
nico y 52,2 g. de 1,3-bis- $\alpha$ -cloroacetamidobenceno. Se calien-  
ta lentamente a 185 - 190°C y se mantiene a esta temperatura,  
15                   conduciendo nitrógeno anhidro a través, hasta terminar el de-  
sarrollo de HCl. Después de unas 15 horas se obtienen 310 g.  
de la solución cresólica de una polihidantoína ligeramente  
ramificada con las bandas de absorción infrarroja caracterís-  
ticas en 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$ , un contenido en cloro inferior  
a un 0,2 % y una viscosidad de 13.538 cP a 20°C.

20                   b) 220 g. de m-cresol se mezclan a 120°C con 52,5  
g. de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y después con 2,58 g. -  
de 4,4'-bis-(4-anilido-2,3-ácido dibromosuccínico-amido)-di-  
fenilmetano y 52,2 g. de 1,3-bis- $\alpha$ -cloroacetamidobenceno. -  
Se calienta directamente a 185 - 190°C y la reacción se com-  
25                   pleta en la forma descrita en el ejemplo 17 a). Se obtiene -  
312 g. de la solución cresólica en una polihidantoína ligera-  
mente ramificada con las bandas de absorción infrarroja típicas  
en 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$ , con una viscosidad de 16.820 cP a 20°C  
y un contenido en cloro inferior a un 0,2 %.

Ejemplos 18 - 22.

210 g. de m-cresol se mezclan con los catalizadores indicados a continuación, después, a 120°C, se mezcla primeramente con 51,0 g. de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y finalmente con 52,2 g. de 1,3-bis- $\alpha$ -cloroacetamidobenceno y, conduciendo nitrógeno seco a través, se calienta durante --  
5 unas 12 horas a 185°C.

En todos los casos se obtiene la cantidad esperada de solución cresólica de una polihidantoína con las bandas -  
10 de absorción infrarroja típicas en 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$  y la viscosidad mencionada a continuación. El contenido en cloro se encuentra en cada caso por debajo de un 0,2 %.

Ejemplo 18

0,009 g. de trimetilendiamina, viscosidad 12.110 -  
15 cP a 20°C.

Ejemplo 19

0,041 g. de acetylacetonato de hierro, viscosidad: 12.586 cP a 20°C.

Ejemplo 20

0,047 g. de dilaurato de dibutilestaño, viscosidad: 11.261 cP a 20°C.

Ejemplo 21

0,039 g. de octoato de estaño (II), viscosidad: -  
25 10.490 cP a 20°C.

Ejemplo 22.

0,010 g. de PbO, viscosidad 9.720 cP a 20°C.

Ejemplo 23.

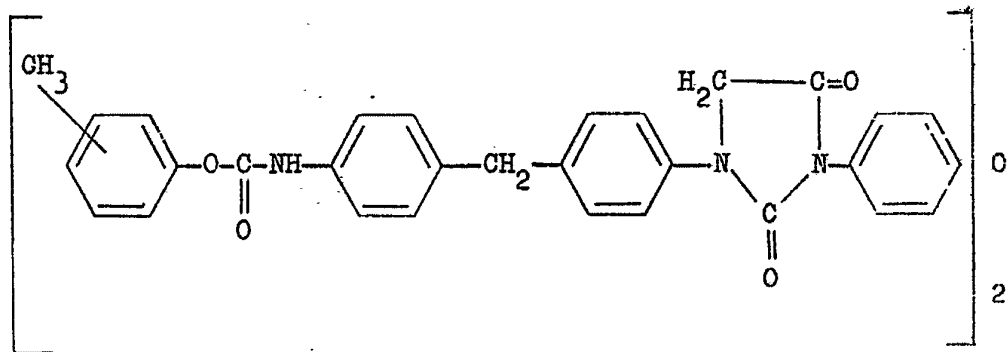
180 g. de m-cresol se mezclan a 120°C en el plazo  
30 de 1 hora según la reacción exotérmica con 50,0 g. de 4,4'-

-diisocianatodifenilmetano y a continuación con 35,3 g. de -  
4,4'-bis- $\alpha$ -cloroacetamidodifeniléter y conduciendo nitróge-  
no anhidro a través se mantiene durante unas 15 horas hasta  
terminar el desarrollo de HCl en unos 185°C.

5

Se obtienen 258 g. de una solución cresólica, refe-  
rido al isocianato libre, aproximadamente al 30 %, de una di-  
hidantoína de la estructura (análogo a fórmula XIII)

10



15

20

La estructura de anillo hidantoínico está confirma-  
da por las bandas de absorción infrarroja típicas en 1.700 y  
1.755  $\text{cm}^{-1}$ . La viscosidad de la solución ascendió a 6.340 cP  
a 20°C y su contenido en cloro en encuentra por debajo de un  
0,2 %. El derivado de hidantoína-isocianato precipitado se-  
gún el ejemplo 3, contiene un 8,1 % de nitrógeno.

#### Ejemplo 24.

25

Según el método descrito en el ejemplo 23, se mez-  
clan 160 g. de m-cresol con 37,5 g. de 4,4'-diisocianatodife-  
nilmetano y 35,3 g. de 4,4'-bis- $\alpha$ -cloroacetamidodifeniléter  
a 120°C y después se mantiene durante 12 horas a 185°C. Se -  
obtienen 225 g. de una solución cresólica de oligohidantoína,  
al 30 % con respecto al isocianato libre, cuya estructura hi-  
dantoínica está confirmada por las bandas de absorción infra

30

roja en 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$ . Su viscosidad asciende a 11.810 cP a 20°C, el contenido en cloro se encuentra por debajo de un 0,2 %. Al valorar la solución de polihidantoína para determinar la cantidad de isocianato enmascarado se aprecia -  
5 que aún contiene un 1,4 % de grupos NCO disponibles.

Ejemplo 25.

La solución de 52,2 g. de toluilendiisocianato -  
(mezcla de isómeros 2,4 : 2,6 = 80 : 20) en 150 g. de tolueno se mezcla a 100°C con 52,2 g. de 1,3-bis- $\alpha$ -cloroacetamidobenceno, se calienta lentamente a 180°C extrayendo el tolueno y, conduciendo nitrógeno anhidro a través, se mantiene durante unas 20 horas a 185°C. Se obtienen aproximadamente -  
10 90 g. de un producto con un 6,2 % de grupos isocianato libres cuyo espectro infrarrojo muestra la típica absorción de hidantoína en 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$ . El contenido en cloro se encuentra en un 0,5 %.

Ejemplo 26.

La solución de 0,049 g. de acetilacetato de hierro en 250 g. de m-cresol se mezcla a 100°C, según lo exija la reacción exotérmica, con 51,0 g. de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y a continuación, pero entonces a 160°C, con 67,4 g. de 2,3-diclorosuccinodianilida, se calienta directamente a unos 185°C y, conduciendo nitrógeno anhidro a través, se mantiene a esta temperatura durante unas 15 horas hasta terminar el desarrollo de HCl. Se obtienen unos 353 g. de una solución cresólica aproximadamente al 30 % de polihidantoína con las bandas de absorción infrarroja características en -  
25 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$ , con una viscosidad de 2.728 cP a 20°C. -  
30

El contenido de cloro se encuentra por debajo de un 0,2 %.

Ejemplo 27.

5                   Según el método descrito en el ejemplo 26, se mez-  
cla la mezcla de 0,059 g. de acetilacetato de hierro en -  
300 g. de m-cresol, a 100°C, con 75,0 g. de 4,4'-diisociana  
todifenilmetano y después, a 160°C, con 67,4 g. de 2,3-dicloro  
rosuccinodanilida y se mantiene durante 15 horas, conduci  
do nitrógeno anhidro a través, a 185°C. Se obtienen unos 427  
10 g. de una solución de una oligohidantoína aproximadamente al  
30 % referido al isocianato libre, cuya estructura hidantoi-  
nica se confirma por las bandas de absorción infrarroja ca-  
racterísticas en 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$ . La viscosidad de la so-  
lución cresólica asciende a 3.400 cP a 20°C, su contenido en  
15 cloro se encuentra por debajo de un 0,2 %. La valoración de  
los grupos isocianato enmascarados demuestra que la solución  
contiene un 1,7 % de grupos NCO disponibles.

Ejemplo 28.

20                   La solución de 74,12 g. de n-butanol y 0,140 g. de  
acetilacetato de hierro en 700 g. de m-cresol se mezcla, a  
100°C, según lo exija la reacción exotérmica, con 127,5 g. -  
de 4,4'-diisocianatodifenilmetano. Después de desaparecer la  
banda NCO se agregan a 120°C 176,6 g. de 4,4'-bis- $\alpha$ -cloroace  
25 tamidodifeniléter, se calienta directamente a 190 - 195°C y  
a esta temperatura, conduciendo nitrógeno anhidro a través,  
se extrae en unas 20 horas la cantidad de alcohol empleada ó  
bien la cantidad de HCl esperada. Se obtienen unos 968 g. de  
una solución cresólica al 20 % de polihidantoína con las ban  
30 das de absorción infrarroja características en 1.700 y 1.755

$\text{cm}^{-1}$  y una viscosidad de 2.394 cP a 20°C. El contenido en cloro se encuentra por debajo de un 0,2 %.

Después de diluir ulteriormente, la solución viscosa marrón resultante con cresol, la polihidantoína se puede aplicar directamente a partir de ella sobre una lámina de metal y cochar a una película de laca clara por etapas a 200 y 250°C.

Ejemplo 29.

23,0 g. de alcohol etílico y 127,5 g. de 4,4'-diisocianatodifenilmetano en 650 g. de m-cresol se mantienen a 80 - 90°C hasta reaccionar los grupos isocianato. A continuación se agregan a 120°C 176,6 g. de 4,4'-bis- $\alpha$ -cloroacetamidodifeniléter, se calienta directamente a 190 - 195°C y, conduciendo nitrógeno anhidro a través, se mantiene a esta temperatura hasta terminar la condensación. El alcohol y el HCl se extraen. Después de unas 18 horas se obtienen unos 918 g. de una solución cresólica al 30 % de polihidantoína con las bandas de absorción infrarroja típicas a 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$ . La viscosidad de la solución asciende a 7.420 cP a 20°C, su contenido en cloro se encuentra por debajo de 0,2 %.

Ejemplo 30.

127,5 g. de 4,4'-diisocianatodifenilmetano en 650 g. de m-cresol se mezclan a 120°C con la mezcla de 7,5 g. de n-butanol y 176,6 g. de 4,4'-bis- $\alpha$ -cloroacetamidodifeniléter. Conduciendo nitrógeno anhidro a través se mantiene el preparado durante 1 hora a 120°C, durante 10 horas a 195°C y durante 5 horas a 210°C y se extraen las cantidades de alcohol y HCl esperadas.

La estructura anular de hidantoína formada queda -

demostrada por la presencia de bandas de absorción infrarroja típicas en 1.700 y 1.755  $\text{cm}^{-1}$ . El contenido de cloro de la solución se encuentra por debajo de un 0,2 %.

N O T A

5  
10  
15  
20  
25  
30

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 11 de abril de 1.973, bajo el número P 23 18 205.0, 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 LA OBTENCION DE COMPUESTOS QUE CONTIENEN GRUPOS HIDANTOINA; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos que contienen grupos hidantoína, caracterizado porque compuestos que contienen como mínimo un grupo isocianato ó bien isotiocianato en la molécula, se hacen reaccionar, a una temperatura de 50 a 350°C, con compuestos que contienen como mínimo un grupo  $\alpha$ -halogenocarboxilamida ó un grupo  $\alpha, \alpha'$ -dihalogenodicarboxilamida ó derivados del mismo.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un di- ó poliiso(tio)cianato se hace reaccionar con bis- $\alpha$ -halogenocarboxilamidas, ó derivados de las mismas, a temperatura de 50 a 350°C.

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

5 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque un mol de una bis- $\alpha$ -halogenocarboxilamida ó 1 mol de una  $\alpha, \alpha'$ -dihalogenocarboxildiamida se hace reaccionar con  $2/n$  a  $4/n$  moles de un poliiso(tio)cianato que contiene n grupos NCO.

10 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque 1 mol de una bis- $\alpha$ -halogenocarboxilamida se hace reaccionar con  $2/n$  moles de un poliiso(tio)cianato que contiene n grupos NCO.

15 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque 1 mol de una bis- $\alpha$ -halogenocarboxilamida se hace reaccionar con  $4/n$  moles de un poliiso(tio)cianato que contiene n grupos NCO.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la reacción se efectúa en un disolvente que contiene átomos de hidrógeno activo.

20 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la reacción se efectúa en un disolvente fenólico.

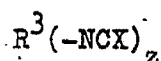
9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de alcoholes alifáticos ó polioles.

25 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un compuesto metálico orgánico ó inorgánico.

30 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un compuesto metálico de Fe, Pb, Zn ó Sn.

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de una amina terciaria.

5 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto que contiene como mínimo un iso(tio)cianato tiene la fórmula general



10 en la que X significa O, S, z es un número entero de 1 a 4 y R<sup>3</sup> significa un radical alifático, en caso dado sustituido, conteniendo 1 - 20 átomos de carbono, un radical aromático, en caso dado sustituido, conteniendo 5 - 12 átomos de carbono, un radical cicloalifático conteniendo 5 - 12 átomos de carbono, un radical alifático-aromático conteniendo 6 - 20 átomos de carbono, un radical aromático ó cicloalifático heterocíclico conteniendo 5 - 12 átomos de anillo que contienen ó están sustituidos por éter ó átomos tales como N, O ó S.

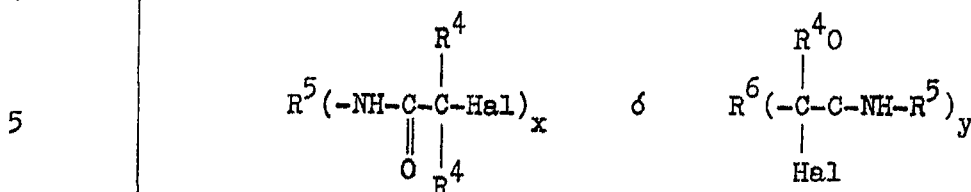
15 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque se emplea toluilendiisocianato, m-fenilendiisocianato, polifenilén-metilenopolisocianato, 4,4-diisocianatodifenilmetano, -difeniléter, -difenil-dimetilmetano, p-fenilén- ó hexametilendiisocianato.

20 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la forma O-alquiluretano están presentes hasta un 100 % de grupos isocianato.

25 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos que contienen como mínimo un grupo  $\alpha$ -halogenocarboxilamida están representados por las

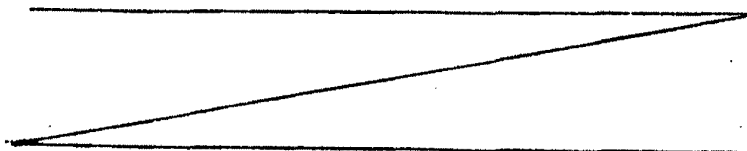
30

fórmulas generales



10 donde Hal significa halógeno,  $R^4$  es un radical aromático en caso dado sustituido, con 5 - 10 átomos de carbono, un radical alifático conteniendo 1 - 20 átomos de carbono, un radical cicloalifático conteniendo 5 - 10 átomos de carbono. hidrógeno, ó los 2 radicales  $R^4$  significan un anillo cicloalifático con 5 - 7 miembros de anillo,  $R^5$  tiene el significado de  $R^3$  indicado en la reivindicación 13,  $R^6$  es un radical ali-  
15 fático conteniendo 1 - 10 átomos de carbono, un radical cicloalifático conteniendo 5 - 10 átomos de carbono, un radical alifático-aromático conteniendo 6 - 10 átomos de carbono ó un radical aromático conteniendo 5 - 10 átomos de carbono e y es un número entero de 1 a 3.

20 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16, ca-  
racterizado porque se emplean las amidas de ácido cloroacéti-  
co, propiónico  $\alpha$ -clorado ó  $\alpha$ -bromado, butílico, 2-etilhexa-  
nóico, esteárico, fenilacético, difenilacético, dimetilacéti-  
25 co, isopropilacético, ciclohexanóico, succínico,  $\alpha, \alpha'$ -clo-  
rado ó -bromado, adípico, glutérico, sebácico ó fenilendiacé-  
tico.



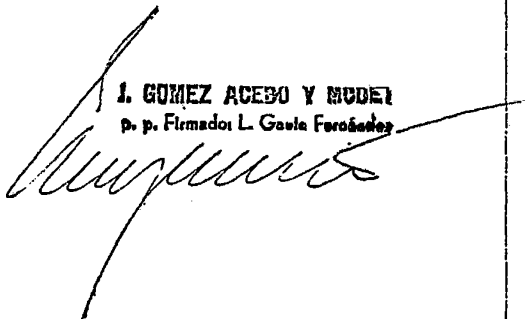
18ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos que contienen grupos hidantoína, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 40 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid ... 28R 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y NUÑEZ  
p. p. Firmado: L. Gasta Fernández



5