

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	12 AI
	446956	
	22 FECHA DE PRESENTACION	

(Cas 3-9853/CGM 124/1+2/Div)

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
4719/75	14 Abril de 1975	SUIZA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COFF	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS PROVISTOS DE IONES METALICOS"

71 SOLICITANTE (ES)
CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)

72 INVENTOR (ES)
Dr. Jürgen Habermeier - Dr. Godwin Berner

73 TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG

74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a complejos metálicos hechos de ácidos alfa-aminocarboxílicos ramificados, N-hidroxi- o -aminoalquilados, y de cationes de metales divalentes.

5. Los complejos metálicos son conocidos en la técnica como colorantes y pigmentos. También han adquirido importancia en forma de polímeros de quelato. Una condición para el uso como productos intermedios en la preparación de polímeros o como aditivos es la termoestabilidad de los complejos metálicos en las circunstancias de la preparación o la elaboración, particularmente bajo influencias oxidativas.

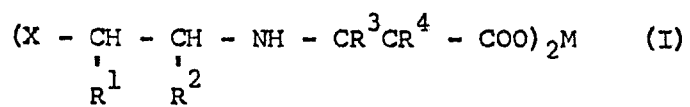
10. Los complejos metálicos a base de ácido 2-hidroxietyl-alfa-aminoacético e iones metálicos divalentes apropiados, de los que se conocen, por ejemplo, los complejos de hierro, de cobre, de níquel y de zinc, tienen dos grupos de hidroxilo libres. En virtud de esta función diólica, estos complejos metálicos son muy interesantes para la preparación de poliésteres lineales, aun termoplásticos.
- 15.
- 20.

- Así, por ejemplo, en "Gummi, Asbest, Kunststoffe" 1962, página 974, se describe la policondensación de níquel-bis-(beta-hidroxiethylglicina) con anhídrido ftálico en vacío, a 170° C. Sin embargo, por este
5. procedimiento sólo se obtienen oligómeros insolubles e infusibles. Otro inconveniente consiste en que con el método del anhídrido el surtido de los productos de partida está limitado en general a los ácidos dicarboxílicos, los cuales pueden formar anhídridos internos,
10. porque con los anhídridos mixtos las reacciones de ruptura pueden impedir prematuramente la estructuración de las cadenas. Un complejo metálico estable con función diólica que sea apto para preparar poliésteres por procedimientos económicos corrientes, como la policon-
15. densación de diésteres dicarboxílicos y dioles en la fase de fusión y/o la fase sólida a temperaturas superiores a unos 200° C o por el método del cloruro de ácido, no ha sido descrito todavía hasta ahora.

- Misión de este invento es poner a disposición
20. complejos metálicos solubles a base de ácidos alfa-amino-carboxílicos con función diólica o función diamínica, los cuales presenten estabilidad térmica suficientemente alta, en especial bajo influencias oxidativas, y que sobre todo sean aptos para preparar polímeros de quelato
25. por los procedimientos usuales de preparación económica, en los que los complejos metálicos pueden emplearse especialmente como cocomponentes.

Otra misión de este invento es poner a disposición polímeros solubles y fusibles que puedan elaborarse por los métodos usuales de elaboración, como la fundición inyectada o la extrusión, con el fin de formar objetos moldeados de toda clase.

Objeto de este invento son los complejos metálicos de la fórmula I



10. en la que

X significa hidroxilo o aminometilo,

R¹ significa un átomo de hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de C o fenilo,

R² significa hidrógeno y, excepto cuando R¹ es

15. igual a hidrógeno, también alquilo de 1 a 4 átomos de C

o bien

R¹ y R² juntos significan tetrametileno;

R³ y R⁴ son iguales o diferentes y significan alquilo

20. de 1 a 4 átomos de C, cicloalquilo, fenilo (eventualmente substituído) o bencilo o bien, juntos, tetra- o penta-metileno y

M significa un catión divalente de cobre, de zinc, de cobalto o, en particular, de níquel,

25. los cuales están compuestos de ácidos alfa-aminocarboxílicos ramificados, N-hidroxi- o -aminoalquilados, y cationes de metales divalentes.

R^2 es de preferencia hidrógeno y R^3 y R^4 significan preferentemente radicales iguales.

5. R^1 y R^2 son de preferencia un átomo de hidrógeno, alquilo de 1 a 2 átomos de C, fenilo y, juntos, tetrametileno.

10. R^3 y/o R^4 pueden tener los significados que se han atribuido antes a R^1 y R^2 y además cicloalquilo, preferentemente de 5 ó 6 eslabones de anillo, un radical, eventualmente substituído, de fenilo o bencilo o el radical pentametilénico. Siempre que el radical fenílico o bencílico esté substituído, los substituyentes preferidos son los radicales alquílicos de 1 a 6 átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario o hexilo.

15. Para R^1 y R^2 entran en cuenta, por ejemplo: hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo y butilo terciario.

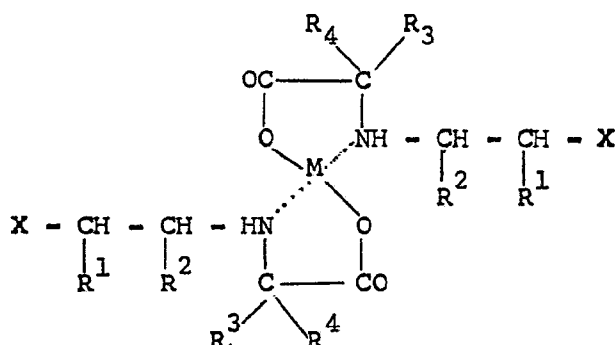
20. Para R^3 y R^4 entran además en cuenta: fenilo, bencilo, metilfenilo, dimetilfenilo, butilfenilo, metilbutilfenilo, propilfenilo, hexilfenilo, dodecilfenilo, p-metilbencilo, decilbencilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y metilciclohexilo.

25. Para X igual a aminometilo, R^1 y R^2 significan preferentemente un átomo de hidrógeno y M, en particular, un átomo de níquel.

R¹ significa en particular hidrógeno, metilo, etilo, fenilo o, junto con R², tetrametileno; y R³ y/o R⁴ significan metilo, etilo, fenilo o, juntos, pentametileno.

Los compuestos de este invento pueden representarse por la fórmula estructural siguiente:

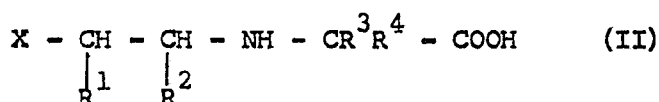
5.



10.

Los compuestos de la fórmula I se preparan haciendo reaccionar ácidos aminocarboxílicos de la fórmula II

15.



en la que

20.

X y R¹ hasta R⁴

tienen el mismo significado que se les ha asignado antes,

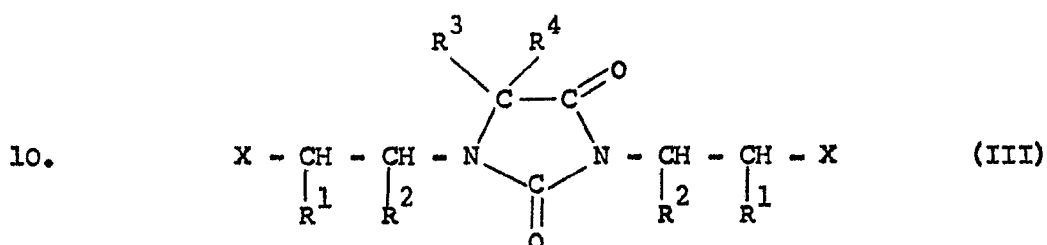
con sales metálicas o complejos metálicos, particularmente del níquel, el zinc, el cobre o el cobalto divalentes.

25.

Los ácidos aminocarboxílicos de la fórmula II son en parte conocidos y en parte nuevos. El ácido

N-hidroxietil-alfa-aminociclohexancarboxílico y el ácido 1-metil-1-hidroxietilaminopropiónico, por ejemplo, están descritos en Kiprianov, Z.obšč.Chim. 2 (1932), página 586 y siguientes.

5. Un nuevo procedimiento general de preparación consiste en descomponer soluciones acuosas de hidantoínas amino- o hidroxí-alkuiladas de la fórmula III



en la que

R^1 a R^4 y X tienen el mismo significado que se les asigna en la fórmula I,

15. en presencia de un hidróxido metálico, y aislar en forma de ácido aminocarboxílico por métodos conocidos. La reacción se lleva a cabo generalmente con hidróxido de bario y en ella son usuales temperaturas desde 80° C hasta debajo del punto de descomposición de las hidantoínas
20. de la fórmula III y la presión normal o sobrepresión. La elaboración final se efectúa ventajosamente neutralizando con anhídrido carbónico, lo que hace que el hidróxido de bario excedente se precipite en forma de carbonato y pueda ser excluido por filtración. Luego puede aislarse de la
25. solución el ácido aminocarboxílico deseado, por precipitación, por ejemplo, con acetona. Sin embargo, también

es posible evaporar el agua y la etanolamina que se ha originado y recristalizar el residuo para purificarlo. Otros detalles pueden verse en los Ejemplos 1 y 2.

- Las hidantoínas hidroxi- o amino-alquiladas
5. de la fórmula III que se necesitan para la preparación por este procedimiento son compuestos conocidos, que se obtienen por reacción de epóxidos con hidantoínas. En las memorias de patente alemanas 1.813.003, 1.912.026 y 1.966.743 se describen representantes de estos compuestos.
10. En la patente japonesa 276.504 se describe la preparación de N-bis-gamma-aminopropilhidantoínas por reacción de acrilonitrilo con hidantoínas correspondientes.

- Las sales metálicas de níquel, zinc, cobre y cobalto apropiadas para la preparación de los complejos metálicos de este invento se derivan, por ejemplo, de ácidos inorgánicos como el ácido carbónico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido fosforoso, el ácido clorhídrico, el ácido bromhídrico, el ácido nítrico y el ácido sulfhídrico y de ácidos orgánicos como los ácidos
15. mono- o di-carboxílicos (por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico o ácido benzoico) o de ácidos sulfónicos o fosfónicos. También pueden emplearse, en lugar de las sales, hidróxidos metálicos. De los
20. complejos metálicos apropiados cabe destacar en especial los acetilacetatos. Sales preferidas son los carbonatos
25. del níquel, del zinc, del cobre o del cobalto.

El procedimiento para la preparación de los complejos de este invento se efectúa por lo general en dos modalidades ventajosas de realización, ya sea en solución, ya sea en la fusión.

5. Disolventes apropiados son el agua o los disolventes orgánicos polares, como la dimetilformamida, el sulfóxido de dimetilo o la triamida de ácido hexametilfosfórico. La reacción se efectúa por lo general a temperaturas altas, de unos 50 a 250° C según la naturaleza del disolvente. Cuando como disolvente se emplea el agua, se utilizan de preferencia como sales metálicas los carbonatos de metal. Dado que durante la reacción en solución se libera el ácido correspondiente a la sal metálica, se recomienda añadir un agente aceptor de ácido, como el bicarbonato sódico, o actuar en una solución amortiguada. El aislamiento de los complejos se realiza por lo general mediante filtración de los productos cristalinos. La reacción en la fusión se emplea por lo general para la quelatización de complejos metálicos como los acetilacetatos con los ácidos aminocarboxílicos de este invento. La temperatura puede hallarse entonces hasta más de 50° C por encima del punto de fusión del complejo metálico.

20. Los compuestos de este invento son coloreados y cristalinos y se distinguen por una estabilidad sorprendentemente alta, y especialmente por una resistencia termooxidativa elevada. Son también solubles en muchos
- 25.

componentes de partida para la fabricación de polímeros; por ejemplo, en los glicoles. Resultan por tanto aptos para preparar por los métodos usuales polímeros de quelato de peso molecular alto.

5. En virtud de su estabilidad, es también posible el empleo, por ejemplo, de las sales de níquel como agentes antiactínicos en poliolefinas como el polietileno, el polipropileno, el polibutileno o copolímeros. Otros campos de aplicación son el empleo como biocidas (por ejemplo, en colores antiputrescentes), en cuyo caso los dioles de la fórmula I, por ejemplo, pueden intrapolimerizarse también en el revestimiento.

10. Aparte de su estabilidad, los compuestos de este invento tienen solubilidad asombrosamente buena en los monómeros como, por ejemplo, los dioles y las diaminas, que se utilizan para la fabricación de polímeros a base de poliéster, poliamida, poliuretano o poliurea. Se prestan pues excelentemente como comonómeros para la preparación de estos polímeros y con ellos se obtienen polímeros que contienen iones de metal en la cadena polimérica.

15. Otro objeto de este invento son pues los copolímeros, provistos de iones metálicos, del grupo de los poliuretanos lineales y reticulados, de los poliésteres lineales, de las poliamidas, de las poliureas, de las poliésteramidas y de las poliuretanureas, caracterizados por contener intrapolimerizados hasta 15 moles

20.

25.

% (respecto al polímero) de radicales divalentes de un complejo metálico, a lo menos, de la fórmula I.

5. De preferencia están intrapolimerizados hasta 10 moles %, y particularmente de 2,5 a 7,5 moles %, de radicales de un complejo metálico de la fórmula I.

10. Por "poliésteramidas" se entienden poliésteres mixtos a base de ácidos dicarboxílicos, eventualmente ácidos hidroxicarboxílicos o aminocarboxílicos como cocomponente, dioles y diaminas. Por "poliuretaneas" se entienden polímeros mixtos a base de isocianatos, por lo menos difuncionales, y aminas, así como polioles.

15. La base de los poliésteres lineales la constituyen ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos, dioles y eventualmente ácidos hidroxicarboxílicos como comonómeros. Estos poliésteres pueden ser monopoliésteres o poliésteres mixtos. Así, por ejemplo, es posible que estén contenidos uno o varios ácidos dicarboxílicos, uno o varios dioles y, suplementariamente, uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos.
- 20.

25. Ácidos dicarboxílicos apropiados son los ácidos dicarboxílicos alifáticos, lineales y ramificados, saturados e insaturados; los ácidos dicarboxílicos aromáticos, los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos y los ácidos dicarboxílicos que contienen grupos amídicos o imídicos o anillos N-heterocíclicos.

En calidad de ácidos dicarboxílicos alifáticos entran en cuenta, por ejemplo: el ácido malónico, el ácido dimetilmalónico, el ácido succínico, el ácido octadecilsuccínico, el ácido pimélico, el ácido adípico, el ácido trimetiladípico, el ácido sebácico, el ácido acelaico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido metilmaleico y los ácidos diméricos (productos de la dimerización de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados, como el ácido oleico).

10. En calidad de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos entran en cuenta, por ejemplo: el ácido 1,3-ciclobutandicarboxílico, el ácido 1,3-ciclopentandicarboxílico, el ácido 1,3- y 1,4-ciclohexandicarboxílico, el 1,3- y el 1,4-dicarboxilmetilciclohexano y el ácido 4,4'-diciclohexildicarboxílico.

15. En calidad de ácidos dicarboxílicos aromáticos apropiados entran en cuenta: el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido o-ftálico, los ácidos 1,3-, 1,4-, 2,6- y 2,7-naftalindicarboxílicos, el ácido 4,4'-difenildicarboxílico, el ácido 4,4'-difenilsulfondicarboxílico, el 1,1,3-trimetil-5-carboxil-3-(p-carboxilfenil)-indano, el ácido 4,4'-difeniléter-dicarboxílico y el bis-p-(carboxifenil)-metano.

20. Los ácidos dicarboxílicos que contienen grupos amídicos se obtienen, como es sabido, por la reacción de diaminas o ácidos aminocarboxílicos con ácidos dicarboxílicos o con los derivados de éstos que

25.

forman el grupo carbonamídico. Tales ácidos dicarboxílicos están descritos, por ejemplo, en la DT-OS 2.453.448, la DT-OS 2.150.808 y la patente norteamericana 2.925.405.

5. Los ácidos dicarboxílicos que contienen grupos imídicos son igualmente conocidos y están descritos, por ejemplo, en la DT-OS 2.453.448 y en la patente norteamericana 3.217.014. Como ejemplo cabe alegar la imida de ácido N-carboximetiltrimelítico.

10. En calidad de ácidos hidroxicarboxílicos entran en cuenta ácidos alifáticos, cicloalifáticos, cicloalifático-alifáticos, aromáticos y aromático-alifáticos. A título de ejemplos cabe señalar: el ácido glicólico, el ácido beta-propiónico, el ácido beta- o gamma-hidroxibutírico, el ácido p-hidroxi-ciclohexancarboxílico, el ácido para-hidroximetil-ciclohexancarboxílico, el ácido m- o p-hidroxibenzoico y el ácido p-hidroxifenilacético.

20. Dioles apropiados son los glicoles alifáticos, especialmente los de 2 a 10 átomos de carbono en la molécula; los dioles cicloalifáticos y cicloalifático-alifáticos, como el 1,4-dihidroxiciclohexano y el 1,4-dihidroximetilciclohexano; los dioles aromáticos y aromático-alifáticos, como la hidroquinona, el p-xililenglicol o el 2,5-dicloro-p-xililenglicol; polioxialquilenglicoles como el dietilenglicol, el trietilenglicol, el polietilenglicol, el bis-(p-hidroxifenil)-metileno, -etilideno o -propilideno y la bis-(p-hidroxifenil)-sulfona o el éter bis-(p-hidroxifenílico).

5. otros dioles apropiados son los que contienen anillos N-heterocíclicos. Estos son principalmente las hidantoínas, alquilen-bis-hidantoínas y bencimidazolonas beta-hidroxi alquiladas, que pueden estar total o parcialmente halogenadas (en especial, cloradas y/o bromadas) en el núcleo fenílico. Tales dioles están descritos, por ejemplo, en la DT-OS 2.453.448.

10. De preferencia los poliésteres contienen a lo menos 40 moles % de ácido tereftálico y a lo menos 40 moles % de dioles alifáticos con 2 a 10, y en particular 2 a 4, átomos de carbono o de 1,4-dihidroximetilciclohexanos, respecto al poliéster puro. En particular, los poliésteres contienen solamente dioles alifáticos lineales con 2 a 4 átomos de carbono y un diol de la fórmula I.

15. Los poliésteres mixtos conformes a este invento se preparan por procedimientos conocidos, mediante policondensación de ácidos dicarboxílicos, o sus derivados formadores de poliéster, con dioles y un complejo metálico de la fórmula I.

20. Los procedimientos conocidos para la preparación de los nuevos poliésteres son, por ejemplo, la condensación en solución o aceotrópica, la condensación interfacial, de fusión o de fase sólida y asimismo las combinaciones de estos métodos, según qué derivados formadores de poliéster y qué catalizadores de la reacción se empleen.

25.

En calidad de derivados, formadores de poliéster, de los ácidos dicarboxílicos se emplean principalmente los ésteres dialquílicos de peso molecular bajo con 1 a 4 átomos de carbono en la molécula; de preferencia, los ésteres dimetílicos o difenílicos. También son aptos los dihaluros de ácido, en particular los dicloruros de ácido y los anhídridos.

5.

Los nuevos poliésteres conformes a este invento pueden prepararse esterificando o transesterificando a 50-250° C ácidos dicarboxílicos, o sus ésteres dialquílicos de peso molecular bajo, con dioles y un complejo metálico de la fórmula I, en atmósfera inerte (por ejemplo, atmósfera de nitrógeno), en presencia de catalizadores y con eliminación simultánea del agua o del alcohol que se originen, y efectuando a continuación la policondensación a temperaturas por debajo del punto de descomposición y con presión reducida, en presencia de determinados catalizadores, hasta que los policondensados presenten la viscosidad deseada.

10.

15.

En concepto de catalizadores de la esterificación pueden emplearse, de manera conocida, aminas, ácidos inorgánicos u orgánicos (por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido p-toluensulfónico) o aún metales o compuestos metálicos, que también son aptos como catalizadores de la transesterificación.

20.

25.

Dado que algunos catalizadores aceleran preferentemente la transesterificación y otros la

- policondensación, se emplea con ventaja una combinación de varios catalizadores. En calidad de catalizadores de la transesterificación son aptos, por ejemplo, los óxidos, las sales o los compuestos orgánicos de los
5. metales calcio, magnesio, zinc, cadmio, manganeso, titanio y cobalto. También pueden emplearse como catalizadores los propios metales como tales. La policondensación se cataliza por ejemplo mediante metales como el plomo, el titanio, el germanio, el estaño y particularmente el
10. antimonio, o respectivamente sus compuestos. Estos catalizadores pueden añadirse a la mezcla reaccional juntos o por separado.

- Estos catalizadores se incluyen en cantidades de 0,001 a 1,0 % en peso aproximadamente respecto al
15. componente de ácido.

- En la preparación de los nuevos poliésteres se emplean con particular ventaja los catalizadores que aceleran tanto la transesterificación como la policondensación. Catalizadores de esta índole son sobre todo las
20. mezclas de diversos metales o compuestos metálicos, lo mismo que las aleaciones metálicas respectivas.

- La reacción de policondensación se prosigue hasta que los poliésteres presentan la viscosidad deseada. Los tiempos de reacción son, según la naturaleza del
25. catalizador empleado y el volumen de la preparación, de unos 30 minutos hasta varias horas. La fusión de poliéster resultante, después de retirada del reactor y enfriada, se granula y trocea de la manera ordinaria.

Otro procedimiento para la preparación de los nuevos poliésteres consiste en policondensar dihaluros de ácido dicarboxílico (preferentemente los dicloruros de ácido) con los dioles en presencia de un catalizador básico, en la gama de temperatura de 0° a 100° C y con desprendimiento de haluro de hidrógeno. En concepto de catalizadores básicos se emplean de preferencia aminas o sales amónicas cuaternarias. La proporción de catalizador básico puede ser de 0,1 a 100 moles % respecto a los haluros de ácido. Este procedimiento puede efectuarse en presencia de otro disolvente apropiado más en el que se disuelvan también los complejos metálicos.

La policondensación puede efectuarse asimismo condensando primeramente los compuestos de partida en la fusión hasta cierta viscosidad, granulando luego (por ejemplo, mediante un granulador bajo agua) el precondensado así obtenido, secando el granulado y sometiéndolo a continuación a una condensación de fase sólida en la que se utilizan vacío y una temperatura por debajo del punto de fusión del granulado. Se logran así grados de viscosidad más altos.

Un procedimiento especialmente ventajoso para la preparación de los poliésteres de este invento consiste en partir ya de un poliéster (en particular, uno a base de tereftalatos de polialquileno) que presente una viscosidad relativa de 1,3 a 4,0, fundir éste junto

con el complejo metálico y hacer reaccionar hasta que el complejo metálico esté estructurado en el poliéster. Procediendo así, la viscosidad del poliéster decae. Sin embargo, mediante una recondensación (por ejemplo, una condensación de fase sólida) del granulado obtenido es posible volver a elevar la viscosidad.

5.

También es posible añadir al poliéster el complejo metálico de la fórmula I en forma disuelta, de preferencia en un diol del que esté estructurado el poliéster, y luego calentar y hacer reaccionar.

10.

Las poliamidas de este invento se preparan fundamentalmente según métodos iguales o semejantes a los empleados para los poliésteres. Se polimerizan aquí los mismos ácidos dicarboxílicos, o sus derivados formadores de poliamida, como diésteres o dihaluros, con diaminas y diaminas de la fórmula I.

15.

Las poliamidas están estructuradas preferentemente a partir de ácido tereftálico, ácidos dicarboxílicos alifáticos, preferentemente de 6 a 12 átomos de C, alquilendiaminas de 2 a 12, y especialmente 6 a 12, átomos de C y diaminas cicloalifáticas.

20.

Componentes especialmente preferidos son, además del ácido tereftálico, el ácido adípico, la hexametildiamina (que también puede estar alquilada) y la ciclohexan-bis-metilamina, así como la 1,12-dodecilendiamina. Particularmente preferidas son las poliamidas a base de poliamida-6,6.

25.

Las diaminas de la fórmula I pueden también intrapolimerizarse en la poliamida por el procedimiento indicado antes, mediante fusión conjunta con una poliamida.

5. Los poliuretanos conformes a este invento se obtienen mediante poliadición de polioles y dioles de la fórmula I a isocianatos polifuncionales. Por lo general se procede iniciando la reacción a temperaturas bajas, alrededor de 50° C por ejemplo, y completándola a temperaturas por debajo del punto de descomposición del
10. polímero formado.

- Son aptos los diisocianatos o triisocianatos tanto alifáticos como aromáticos; por ejemplo, el difenilmetan-4,4'-diisocianato, el diisocianato de hexametileno, el diisocianato de isoforona, el 1-metil-ciclohexil-2,6-
15. -diisocianato, el tolulileno-2,4- o -2,6-diisocianato, el naftalín-1,5-diisocianato o el trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato.

- Para los poliuretanos lineales se emplean preferentemente, además de los diisocianatos, dioles
20. alifáticos; por ejemplo, alquilendioles de 2 a 12 átomos de C, en especial el butan-1,4-diol, poliéteres de estos dioles, como el bis-etilenglicol y el trietilenglicol, óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno, óxidos de polibutileno, politetrahidrofurano, politioéteres
25. (por ejemplo, del monotioetilenglicol), poliacetales derivados del formaldehído o de otros aldehídos y poliésteres lineales obtenidos de ácidos dicarboxílicos (en particular, del ácido adípico) y un exceso de dioles.

Para los poliuretanos ramificados se emplean polioles por lo menos trifuncionales, como la glicerina, el trimetilolpropano y la pentaeritrita, y poliésteres ramificados que se obtienen por reacción de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido adípico y ácido ftálico) con un exceso de dioles, trioles o tetroles. El peso molecular del componente dihidroxílico o polihidroxílico polimérico se halla por lo general entre 800 y 3000 aproximadamente.

Las poliureas conformes a este invento se obtienen si se hacen reaccionar igual que para la preparación de los poliuretanos diisocianatos con diaminas y diaminas de la fórmula I. Aminas especialmente idóneas son las aminas alifáticas y las aminas cicloalifáticas de 2 a 12 átomos de C, lo mismo que las aminas aromáticas como, por ejemplo, la fenilendiamina.

Durante el acabado de la fusión de polímero o ya antes de la reacción de polimerización o respectivamente después de terminada la reacción en la fase de fusión pueden añadirse a la masa reaccional suplementos inertes de toda clase, como, por ejemplo, materias de relleno reforzantes, en particular 5 a 50 % en peso de fibras de vidrio alisadas, pigmentos inorgánicos u orgánicos, aclaradores ópticos, agentes mateadores, agentes suscitadores de la cristalización, desmoldeadores o agentes ignífugantes.

En el caso de que la reacción de polimerización se efectúe de manera discontinua, los suplementos inertes pueden añadirse ya durante los últimos pasos de la condensación, por ejemplo, en la condensación de fase sólida, o también al final de la condensación de la fusión.

Los polimerizados de este invento, de los cuales se prefieren las poliamidas termoplásticas, los poliuretanos termoplásticos y en particular los poliésteres termoplásticos, son polimerizados coloreados, parcialmente cristalinos hasta amorfos, según los componentes de partida y según las proporciones cuantitativas en que éstos se han incluido. Son extraordinariamente aptos para preparar artículos moldeados de toda clase por los procedimientos habituales de modelación, como colada, prensado, laminación, fundición inyectada, inyección soplada y extrusión. También es posible el empleo para el revestimiento de superficies según los métodos usuales, como procedimientos de sinterización, procedimientos de estratificación electrostática o procedimientos de inmersión.

Los poliésteres insaturados pueden elaborarse ulteriormente con los correactivos corrientes, como el poliestireno, y los suplementos de elaboración habituales, para formar piezas moldeadas de polimerizados reticulados.

Ejemplos de artículos moldeados son las piezas técnicas para aparatos, como las cajas o los engranajes, contenedores, láminas, placas, películas, fibras y semifabricados, que pueden trabajarse por arranque de viruta.

5.

Los polimerizados de este invento presentan un módulo E y una rigidez extraordinariamente altos, así como buenas propiedades eléctricas de superficie.

10.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el invento. Los poliésteres se caracterizan por las alteraciones morfológicas que se miden mediante el termoanálisis diferencial en una muestra templada durante 3 minutos a 30° C por encima del punto de fusión o el punto de reblandecimiento y enfriada luego rápidamente. La muestra

15.

enfriada bruscamente se calienta con una rapidez de calentamiento de 16° C por minuto mediante el calorímetro explorador diferencial "DSC-1B" de la firma Perkin-Elmer. El termograma de la muestra indica la temperatura de

20.

transición a vidrio (T_g), la temperatura de fusión (T_s) y la temperatura de cristalización (T_k). Como temperatura de transición a vidrio se indica el punto de inflexión para el incremento a saltos del calor específico en el

25.

termograma; como temperatura de fusión, la punta del pico endotérmico; y como temperatura de cristalización, la punta del pico exotérmico. La viscosidad relativa de los policondensados se determina a 30° C en soluciones de 1 g de poliéster en 100 cc de una mezcla constituida

por partes iguales de fenol y de tetracloroetano simétrico.

Los datos de porcentaje molar se refieren al polimerizado.

5.

A) Preparación de los ácidos beta-hidroxi-
alquil-alfa-amínicos

a) Preparación de ácido N-beta-hidroxi-etil-alfa-amino-
ciclohexancarboxílico

10.

Se mantienen a 160° C durante 3 horas en una autoclave sacudidora 24,3 g de 1,3-dihidroxi-etil-5,5-pentametilenhidantoína con 46 g de Ba(OH)₂ x 8 H₂O y 300 cc de agua. En la mezcla reaccional, una vez enfriada, se introduce CO₂ hasta llegar a pH 7, se separa por succión el BaCO₃ precipitado y se lava varias veces con agua. Se concentra el filtrado hasta sequedad y se le recristaliza de metanol / agua (5/1).

15.

Rendimiento: 15,8 g = 94 % de la teoría (hojuelas)

Punto de fusión: 282-285° C (sublimación)

20.

Índice de acidez: calculado, 299,5.
hallado, 305.

Los espectros IR y NMR coinciden con la estructura del producto deseado.

25.

b) Preparación de ácido N-beta-hidroxi-etil-1-metil-alfa-
-aminopropiónico

Se mantienen a 160° C durante 3 horas en una autoclave sacudidora 78 g de 1,3-dihidroxi-etil-5,5-dimetil-

5. hidantoína con 185 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$ y 300 cc de agua. En la mezcla reaccional, una vez enfriada, se introduce CO_2 hasta llegar a pH 7, se separa por succión el BaCO_3 precipitado y se lava repetidas veces con agua. Se concentra el filtrado hasta sequedad y se recristaliza de etanol / agua (8/1).

Rendimiento: 42,7 g = 80,7 % del teórico (agujetas)
Punto de fusión: 285-288° C (sublimación)
Índice de acidez: calculado 380,9
hallado 392.

10.

Los espectros IR y NMR concuerdan con la estructura del producto indicado antes.

B) Preparación de los complejos metálicos

15.

Ejemplo 1: Níquel-bis-(N-beta-hidroxietil-alfa-amino-ciclohexancarboxilato)

20.

Se disuelven en 200 cc de agua caliente 16,71 g de ácido N-hidroxialquil-alfa-amino-ciclohexancarboxílico y se añaden, agitando, 5,89 g de carbonato de níquel. Se produce así una ligera espumación y se forma un sedimento de color azul turquí. Se prosigue la agitación por 1 hora todavía, a 85° C, y se filtra por succión. La substancia se lava con agua fría y con acetona y se seca a 130° C durante la noche.

25.

Rendimiento: 19,2 g = 90,1 % del teórico
Punto de fusión: >300° C (descomposición)
Ni: calculado 13,62 %
hallado 13,23 %

La termoestabilidad se determinó por medio del termoanálisis (TA - 1, Mettler):

5. Principio del decremento de peso en el aire: 250° C
(Definición: Decremento mínimo superior a 0,1 % por minuto)
- Temperatura de la alteración máxima de peso en el aire: 285° C
- Temperatura de la alteración máxima de peso en atmósfera de nitrógeno: 300° C

10. Ejemplo 2: Níquel-bis-(N-beta-hidroxietil-alfa-metil-
-alfa-aminopropionato)

15. Se disuelven en 200 cc de agua 18,8 g de ácido N-hidroxialquilamino-isobutírico y se añaden 7,5 g de carbonato de níquel. Se calienta la mezcla a unos 85° C, con agitación, lo que produce una ligera espumación y hace que la solución se tiña de azul oscuro. Se filtra la solución en caliente y se precipitan del filtrado, con el enfriamiento, cristales de color azul, que se lavan con un poco de agua fría y acetona. La substancia se seca en vacío a 130° C durante la noche.

20. Rendimiento: 16 g = 71 % del teórico
- Punto de fusión: >300° C (descomposición)
- Ni: calculado 16,74 %
hallado 16,5 %

Ejemplo 3: Cupro-bis-(N-beta-hidroxi-etil-alfa-amino-ciclohexancarboxilato)

5. Se disuelven en 200 cc de agua caliente 5,6 g de ácido N-hidroxi-etil-amino-ciclohexancarboxílico y se añaden, agitando, 1,85 g de carbonato de cobre. Se produce así una ligera espumación y la solución toma color azul obscuro. De la solución, filtrada en caliente, se precipitan con el enfriamiento cristales de color azul, que se lavan con un poco de agua fría y acetona. La substancia se seca en vacío a 130° C.

Rendimiento: 5,4 g = 82,7 % del teórico

Punto de fusión: alrededor de 190° C (descomposición)

Cu: calculado 14,58 %

hallado 14,32 %

15. Ejemplo 4: Zinc-bis-(N-beta-hidroxi-etil-alfa-metil-alfa-aminopropionato)

20. Se calienta gradualmente a 50° C, con agitación, una solución de 1,47 g de ácido 1,3-dihidroxi-etil-5,5-dimetilamínico y 1,6 g de acetilacetato de zinc en 100 cc de agua. Al cabo de 5 horas de reacción se filtra y se concentra el filtrado casi hasta sequedad. El residuo se lava varias veces con acetona y se filtra por succión.

Rendimiento: 1,6 g = 89,6 % del teórico

25. Punto de fusión: 223 - 225° C

Zn: calculado 18,3 %

hallado 18,2 %

Ejemplo 5 (Ejemplo de comparación)

Se determina por termoanálisis diferencial (DTA) y termogravimetría diferencial (DTG), en atmósfera de nitrógeno y en aire, la termoestabilidad de los compuestos de níquel según este invento y del ácido níquel-bis-(N-beta-hidroxietil-alfa-aminoacético), caracterizado en la table que sigue con I. De dicha tabla resulta evidente que la estabilidad térmica, y especialmente la termooxidativa, está mejorada en los compuestos según este invento.

Determinaciones	I	Ejemplo 1	Ejemplo 2
15. Inicio del decremento de peso en atmósfera de N ₂ (6 l/h) - 0,1 % / minuto) (DTG)	230	256	260
20. Temperatura de la alteración máxima de peso en atmósfera de N ₂ (6 l/h) - DTG	282	300	290
25. Curso exotérmico en aire seco (6l/h) Inicio del curso termooxidativo	185	245	245.

Ejemplo 6: Níquel-bis-(N-3-aminopropil-alfa-amino-ciclohexancarboxilato)

5. Se disuelven a 80° C en 200 cc de agua 10 g (0,1 mol) de ácido N-3-aminopropil-alfa-aminociclohexancarboxílico. Con la adición de 5,9 g (0,05 moles) de carbonato de níquel se desprende CO₂ y se produce un viraje del color al azul. Se agita a 80° C por media hora todavía y luego se concentra la solución hasta sequedad. Se disuelve el residuo en 200 cc de metanol
10. absoluto y se precipita por adición de acetona. Se obtiene un compuesto azul claro, que se seca en vacío a 100° C.

Rendimiento: 7,3 g = 32 % del teórico

Punto de fusión: a partir de 265° C, con descomposición

15. Contenido de níquel: teórico 12,8 %
hallado 12,4 %

Ejemplo 7: Poliéster a base de ácido sebácico y etilenglicol

20. En un equipo de policondensación con tubo de admisión de gases, agitador KPG y aplique de destilación se depositan etilenglicol (0,095 moles), dicloruro de ácido sebácico (0,1 mol) y níquel-bis-(N-beta-hidroxi-etil-alfa-metil-alfa-aminopropionato) metalizado (Compuesto
25. 2) (0,005 moles). Con agitación enérgica e introducción de nitrógeno se aumenta la temperatura despacio hasta 50° C. A unos 30° C arranca la reacción exotérmica de condensación y se desprende HCl gaseoso. Se obtiene una

5. solución límpida de color verde, que se solidifica lentamente. Con agitación e introducción simultánea de nitrógeno se aumenta la temperatura hasta 160° C según el cloruro dicarboxílico y se la mantiene a este nivel por 2 horas. Luego se aplica despacio vacío y al cabo de una media hora se airea la instalación con nitrógeno. Se obtiene un poliéster de color gris claro, con viscosidad relativa de 1,08.

10. Ejemplo 8: Poliéster a base de ácido sebácico y etilenglicol

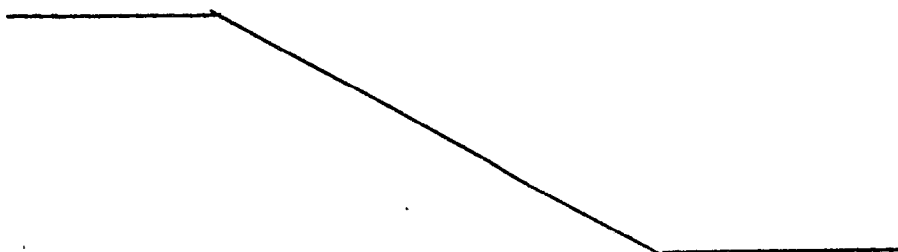
15. En un equipo de policondensación con agitador KBG y aplique de destilación se depositan 20,225 g (0,1 mol) de ácido sebácico, 0,0975 moles de etilenglicol y 0,0025 moles del compuesto 2. Con agitación e introducción de nitrógeno, se aumenta la temperatura del baño hasta 180° C, con lo que se obtiene una solución verde límpida. Después de 2 horas de reacción quedan destilados alrededor de 1,5 cc de agua. Se eleva entonces la temperatura del baño hasta 220° C y se aplica lentamente vacío: la
20. preparación se va volviendo cada vez más viscosa. Al cabo de 2 horas de reacción se airea la instalación con nitrógeno. Se obtiene un polímero ceroso, de color verde claro, que tiene un punto de fusión de 64 - 69° C y bajo el microscopio de punto de fusión funde con lim-
25. pidez absoluta. La viscosidad relativa es de 1,19.

Si se emplean 0,095 moles de etilenglicol y 0,05 moles del compuesto 2 y se procede en lo demás igual que antes, se obtiene un poliéster céreo, verde, con una viscosidad relativa de 1,43.

5. Ejemplo 9: Poliéster a base de tereftalato de polietileno

- En un equipo de policondensación con agitador KP (y aplique de destilación se depositan 0,1 moles de tereftalato de dimetilo, etilenglicol y el catalizador.
10. Se caldea la instalación a 200° C en un baño de aceite, con agitación y separando mientras tanto por destilación el metanol que se libera de la transesterificación. Al cabo de 1 hora aproximadamente se ha destilado todo el metanol: la cantidad de destilado se lee en un recipiente
15. colector graduado. Se caldea entonces la mezcla a 240° C y a continuación se añade el compuesto 2. En estas condiciones el complejo metálico se disuelve en cosa de una hora. Se aplica vacío y se le va aumentando gradualmente hasta 10^{-3} Torr. La policondensación queda terminada al cabo de unas 2 horas.
- 20.

La cantidad añadida de compuesto 2, el catalizador empleado y las propiedades de los poliésteres obtenidos se exponen en la tabla que sigue.



Compuesto 2 (moles %)	Catalizador	Propiedades		
		Viscosi- dad rela- tiva	T _G	Aspecto
2,5	MnOAc/Sb ₂ O ₃	1,25	75	verde cris- talino
2,5	ZnOAc/Sb ₂ O ₃	1,35	80	id.
2,5	ZnOAc	1,22	75	id.
2,5	Ca-glicolato/ Sb ₂ O ₃	1,24	74	id.
2,5	Ge(OR) ₄	1,22	67	id.
2,5	Sb ₂ O ₃	1,43	70	id.
5	Ca-glicolato /Sb ₂ O ₃	1,20	70	id.

5.

10. Ejemplo 10: Poliéster a base de tereftalato de poli-
buteno

En un recipiente de policondensación con agi-
tador KPG y aplique de destilación se depositan 29,1 g
(0,15 moles) de tereftalato de dimetilo, 29,7 g (0,33
15. moles) de butandiol-1,4 y cantidades catalíticas de óxido
dibutil-estánnico (DBTO). Con agitación e introducción
simultánea de nitrógeno se aumenta la temperatura del
baño hasta 200° C. Se deja la instalación a esta tempe-
ratura por 1 hora, con lo que se separan por destilación
20. alrededor de 12 cc de metanol. Se sube entonces la
temperatura del baño hasta 240°C y se añade el compuesto
2. Se mantiene la preparación a 240°C y con agitación
durante una hora aproximadamente y a continuación se
aplica vacío. Se aumenta éste hasta 10⁻³ y al cabo de
25. unas 2 horas se airea con nitrógeno la instalación.

La cantidad añadida de compuesto 2, el
catalizador empleado y las propiedades de los poliés-
teres obtenidos se exponen en la tabla que sigue.

Compuesto 2 (moles %)	Catalizador	Propiedades			
		Viscosidad relati va	T _K °C	T _G °C	Aspecto
2,5	ZnOAc/Sb ₂ O ₃	1,44	-	-	gris claro cristalino
2,5	Ca-glicolato /Sb ₂ O ₃	1,69	-	-	verde, cris- talino
2,5	Ge(OR) ₄	1,34	31	-	verde claro cristalino
2,5	DBTO	1,84	40	49	id.
2,5	DBTO	1,99	35	45	id.

5.

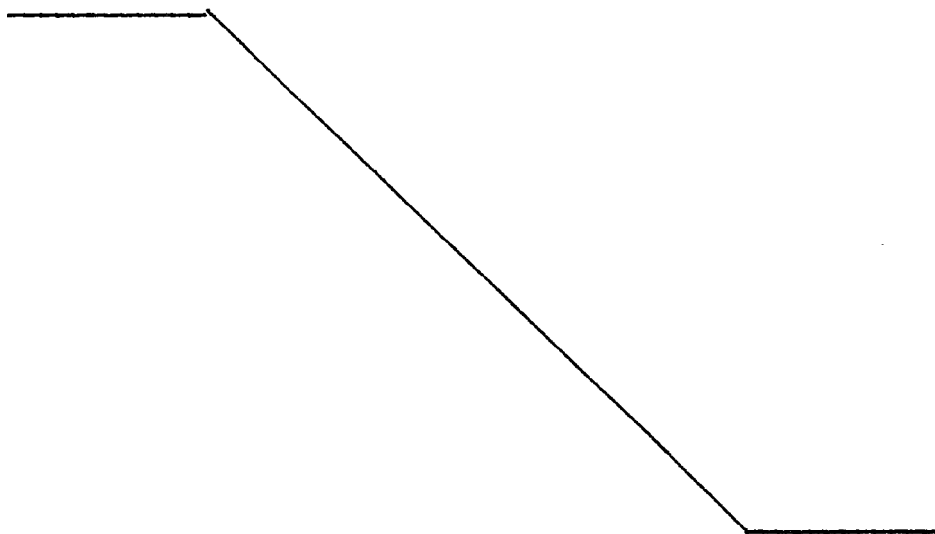
10.

Ejemplo 11:

Poliéster a base de tereftalato de polietileno con compuesto 2 y otro componente

15.

Se procede como en el Ejemplo 9, pero depositando los componentes suplementarios que se reseñan en la tabla que sigue



Cocomponente (moles %)	Compuesto 2 (moles %)	Catalizador	Propiedades		
			Viscosidad relativa	T _g °C	Aspecto
10 ácido fenil- indandicar- boxílico	2,5	DBTO	1,30	95	verde oliváceo, cristalino
12,5 isoftalato de dimetilo	2,5	DBTO	1,28	68	verde, amorfo
12,5 isoftalato de dimetilo	2,5	Ca-glicocola to Sb ₂ O ₃	1,36	71	verde, amorfo
12,5 éter digli- cólico de bis fenol A	2,5	DBTO	1,38	64	verde oliváceo, amorfo
7,5 sebacato de dimetilo	2,5	DBTO	1,36	45	verde oliváceo, cristalino

Ejemplo 12: Poliéster a base de tereftalato de polibutileno

En un equipo de policondensación con agitador KPG y alicate de destilación se depositan 22 g de tereftalato de polibutileno (viscosidad relativa = 2,20) y compuesto 2. Se caldea la instalación hasta 250° C y se funden los componentes con introducción de nitrógeno. A continuación se aplica vacío, y al cabo de una hora aproximadamente de reacción se obtiene una fusión verde, límpida. Después de 2 horas más de reacción a 250° C, se airea con nitrógeno la instalación. Se obtienen polímeros verdes transparentes, que presentan un punto de solidificación de 223-226° C aproximadamente.

La cantidad añadida de compuesto 2 y las propiedades de los poliésteres obtenidos se exponen en la tabla que sigue.

Compuesto 2	Propiedades:			
	Viscosidad relativa	T _K °C	T _G °C	Aspecto
4	1,82	39	-	amorfo
8	1,48	59	40	amorfo
16	1,42	-	-	amorfo
20	1,39	-	46	amorfo
24	1,24	91	50	amorfo

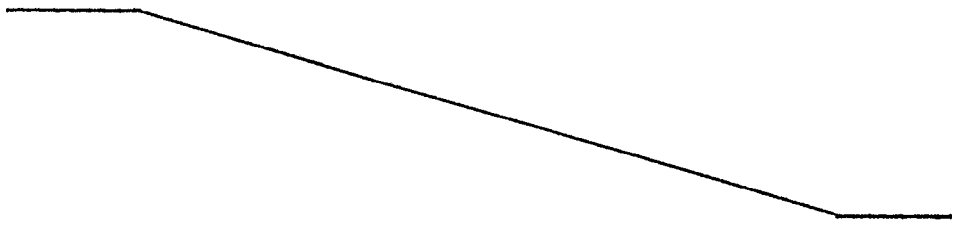
Ejemplo 13: Poliuretanos

En un reactor con agitador KPG, embudo de goteo y refrigerador se deposita la mezcla de etilenglicol y compuesto 2. Con agitación enérgica, se la calienta hasta 55° C. Luego se instila despacio, en el curso de 1 hora aproximadamente, el diisocianato (0,1 mol) y se aumenta durante este tiempo la temperatura hasta 200° C.

La composición y las propiedades de los poliuretanos obtenidos se exponen en la tabla que sigue.

10.

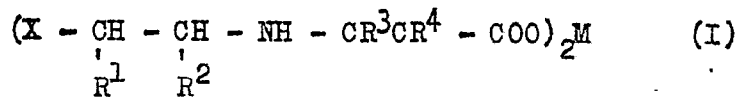
Compuesto 2 (moles %)	Propiedades			
	Diisocianato	T _G °C	Viscosidad relativa	Aspecto
15. 2,5	diisocianato de isoforona	109	1,22	verde claro
5	diisocianato de isoforona	113	1,37	verde claro
20. 2,5	diisocianato de hexametileno	-	-	verde, heterogéneo



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 4719/75 del 14 de Abril de 1975.

5. L. Procedimiento para la preparación de copolímeros provistos de iones metálicos, del grupo de los poliuretanos lineales o reticulados y de los poliésteres, las poliamidas, las polireas, las poliesteramidas y las poliuretánureas lineales, caracterizado en su realización por polimerizarse a temperaturas desde 40° C hasta debajo del punto de descomposición conjuntamente con los demás componentes de partida formadores del polímero, hasta 15 moles %, (respecto al polímero), de un complejo metálico, a lo menos, de la fórmula I



en la que

20. X significa hidroxilo o aminometilo.
 R¹ significa un átomo de hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de C o fenilo,
 R² significa hidrógeno y, excepto cuando R¹ es igual a hidrógeno, también alquilo de 1 a 4 átomos de C o bien
25. R¹ y R² juntos significan tetrametileno;
 R³ y R⁴ son iguales o diferentes y significan alquilo de 1 a 4 átomos de C, cicloalquilo, fenilo (eventualmente substituido) o bencilo

o bien, juntos tetrametileno o pentametileno
y

M significa un catión divalente de cobre, de
zinc, de cobalto o, en particular, de níquel,

5. los cuales complejos metálicos están compuestos de ácidos alfa-, aminocarboxílicos ramificados, N-hidroxi- o -aminoalquilados, y cationes de metales divalentes.

10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en una forma de realización preferente por polimerizarse hasta 10 moles %, y particularmente de 2,5 a 7,5 moles %, de radicales de un complejo metálico de la fórmula I, junto con los componentes de partida.

15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado en una forma de realización selectiva, cuando el copolímero es de poliéster, por polimerizarse 40 moles %, a lo menos, de ácido tereftálico, con los demás componentes de partida, y preferentemente se polimeriza, en calidad de diol restante, un alquilendiol con 2 a 12, y en particular 2 a 4 átomos de carbono, junto con los demás componentes de
20. partida.

25. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado en una variante de su realización en que cuando el copolímero es de poliamida se polimerizan como componentes de partida, ácido tereftálico o ácidos dicarboxílicos alifáticos, preferentemente con 6 a 12 átomos de carbono y, alquilendiaminas con 2 a 12, y preferentemente 6 a 12, átomos de carbono, o diaminas cicloalifáticas con una diamina de la fórmula I y, en una modalidad especial de rea-

lización ácido tereftálico y ciclohexen-bis-metilamina o hexametilendiamina o ácido adípico y hexametilendiamina o ciclohexan-bis-metilamina, junto con una diamina de la fórmula I.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en otra variante de su realización en que cuando el copolímero es de poliisocianatos, se polimerizan, como componentes de partida, diisocianatos o triisocianatos alifáticos o aromáticos y dioles o polioles alifáticos de peso molecular bajo o alto junto con los dioles de la fórmula I, y en una modalidad especial de realización se polimerizan, en calidad de isocianato, difenilmetan-4,4'-diisocianato, hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, 1-metil-ciclohexil-4,6-diisocianato, toluilen-2,4- o -2,6-diisocianato, naftalin-1,5-diisocianato o trifenilmetan-4,4',4"-triiisocianato, y en calidad de dioles o polioles, alquilendioles, poliéteres, poliacetales, politioéteres, trioles, tetroles o poliésteres de ácidos dicarboxílicos con dioles y/o trioles o respectivamente tetroles, con un diol de la fórmula I.

6. Procedimiento para la preparación de copolímeros provistos de iones metálicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 38 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 13 de Abril de 1976

P. a.

JAIME ISERN

P. P.

Firmado: JOSE F. NETO.