

DAS 6724/12



SECCION TECNICA

CLASIFICACION INT.

CLASE E 07

SUBCLASE B

378555

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DIISOCIANATOS" a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

-0-0-0-

MEMORIA DESCRIPTIVA

Conocida es la reacción de moléculas orgánicas, provistas de uno o más grupos de isocianato, con compuestos orgánicos que presentan uno o más grupos OH. Se obtienen así uretanos. Fundamentalmente es posible añadir a grupos de isocianatos todos los átomos de hidrógeno reemplazables por metal alcalino en las moléculas orgánicas.

5.

Los diisocianatos o poliisocianatos orgánicos hallan extenso empleo para la preparación de poliuretanos. Para ello se hacen reaccionar los diisocianatos o poliisocianatos orgánicos con dioles o polialcoholes (por ejemplo, poli-

10.

378555



ésterglicoles o poliéterglicoles): Según los isocianatos y los alcoholes que se utilicen se originan así por procedimientos apropiados poliuretanos que se usan como fibras, películas, materias de espuma, adhesivos o cuerpos de moldeo.

5. La preparación de poliuretanos se describe en compendio en el "Kunststoffhandbuch" de Vieweg-Höchtlen, volumen 7, pág. 207 y siguientes!

10. Los diisocianatos o poliisocianatos orgánicos se emplean además para la preparación de poliureas, con cuyo fin se los hace reaccionar con diaminas o poliaminas orgánicas. Dado que el grupo de isocianato se puede añadir a agrupaciones de urea ya formadas, se originan con facilidad poliureas provistas de grupos de biuret, ramificadas o reticuladas.

15. Los diisocianatos empleados en la técnica (como, por ejemplo, el diisocianato de hexametileno, el 1,4-diisocianato de fenilo, el 2,4-diisocianato de toluileno y el 2,6-diisocianato de toluileno) tienen propiedades fisiológicas ingratas, por lo cual su empleo obliga a dispendiosas medidas de protección o a eliminar estas propiedades desventajosas por conversión de los diisocianatos en isocianatos de peso molecular más alto, difícilmente volátiles. Por ejemplo, se dimeriza diisocianato de 2,4-toluileno, convirtiéndolo en 1,3-bis-(4'-metil-3'-isocianato-fenil)-uretdiona

20. (un producto de la casa Bayer que se expende con la marca registrada "Desmodur TT"), o se añaden 3 moléculas de diisocianato de 2,4-toluileno a 1 molécula de 1,1,1-trimetilolpropano, con lo que se origina, en el caso ideal, un isocianato aromático trifuncional provisto de grupos uretánicos (un

25.



en la que

5. Z representa un radical alifático, cicloalifático o aralifático, bivalente, y con mayor precisión, de preferencia, un radical alquilénico o un radical alquilénico interrumpido por átomos de oxígeno.

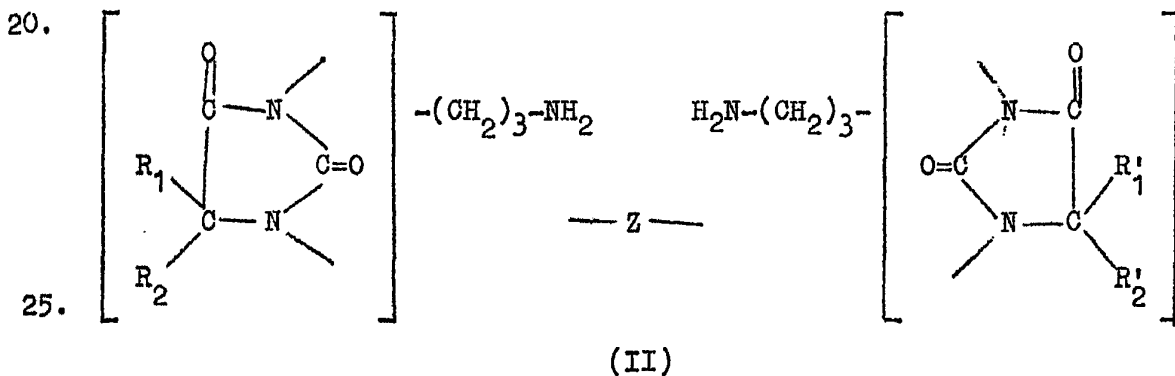
mientras que

10. R_1, R'_1, R_2 y R'_2 significan, independientemente, uno de otro, un átomo de hidrógeno o un radical de hidrocarburo alifático, cicloalifático, aralifático o aromático (como, en particular, un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono) o bien

R_1 y R_2 y respectivamente

15. R'_1 y R'_2 forman juntos un radical de hidrocarburo alifático o cicloalifático, bivalente (de preferencia un radical tetrametilénico o pentametilénico).

Los nuevos diisocianatos de la fórmula (I) pueden prepararse, a tenor de este invento, haciendo reaccionar con fosgeno diaminas de la fórmula



en la que

Z, R_1, R'_1, R_2 y R'_2 tienen el mismo significado que en la fórmula (I)



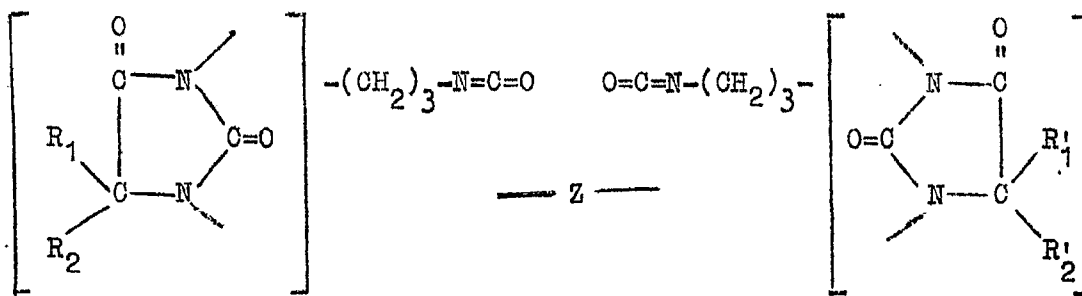
378555

5. producto de la casa Bayer con un contenido de isocianato del 19,2% aproximadamente, que se expende con la marca registrada "Desmodur L"), o se hacen reaccionar 3 moles de diisocianato de 1,6-hexametileno (marca registrada "Desmodur H") con 1 mol de agua, con lo que origina, en el caso ideal, un isocianato alifático provisto de grupos de biuret, asimismo tri funcional (un producto de la casa Bayer con un contenido de isocianato de 26,3%, que se expende con la marca registrada "Desmodur N").

10. Ahora se ha descubierto que es sumamente interesante el empleo de ciertos diisocianatos que todavía no se han descrito en la literatura, provistos de dos núcleos heterocíclicos, a saber, 1,1'-metilen-bis-(3-gamma-isocianato-propil-hidantoinas) y 3,3'-alquilen-bis-(1-gamma-isocianato-propil-hidantoinas), en la preparación de uretanos y poliureas para determinadas aplicaciones. Los nuevos diisocianatos, a diferencia de los diisocianatos alifáticos y aromáticos (como el diisocianato de 1,6-hexametileno y el diisocianato de 2,4-toluileno), no exentos de reparos en el aspecto fisiológico, son completamente inodoros y hasta ahora no se ha observado ninguna irritación de las mucosas a causa de ellos.

20. Objeto del invento que aquí se expone son por tanto nuevos diisocianatos N-heterocíclicos binucleares, de la fórmula

25.



(I)

378555



en la que

5. Z representa un radical alifático, cicloalifático o aralifático, bivalente, y con mayor precisión, de preferencia, un radical alquilénico o un radical alquilénico interrumpido por átomos de oxígeno.

mientras que

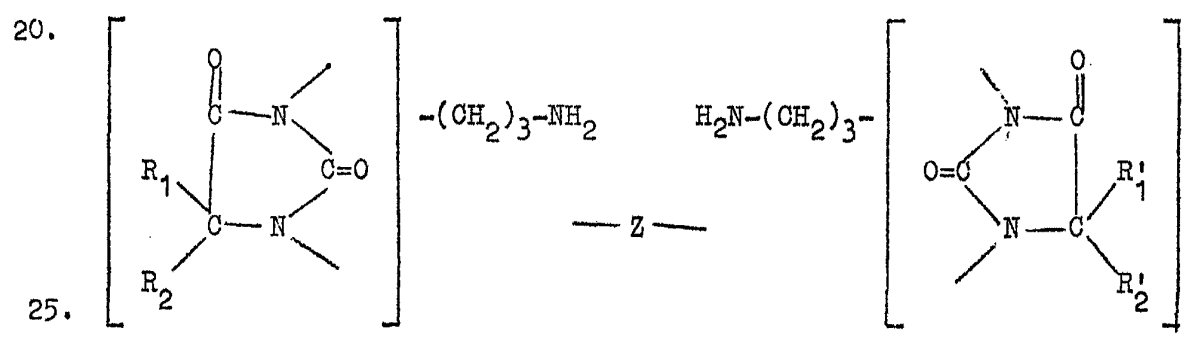
10. R_1 , R'_1 , R_2 y R'_2 significan, independientemente, uno de otro, un átomo de hidrógeno o un radical de hidrocarburo alifático, cicloalifático, aralifático o aromático (como, en particular, un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono)

o bien

R_1 y R_2 y respectivamente

15. R'_1 y R'_2 forman juntos un radical de hidrocarburo alifático o cicloalifático, bivalente (de preferencia un radical tetrametilénico o pentametilénico).

Los nuevos diisocianatos de la fórmula (I) pueden prepararse, a tenor de este invento, haciendo reaccionar con fosgeno diaminas de la fórmula



(II)

en la que

Z, R_1 , R'_1 , R_2 y R'_2 tienen el mismo significado que en la fórmula (I)



378555

Preferentemente se parte aquí de los clorhidratos

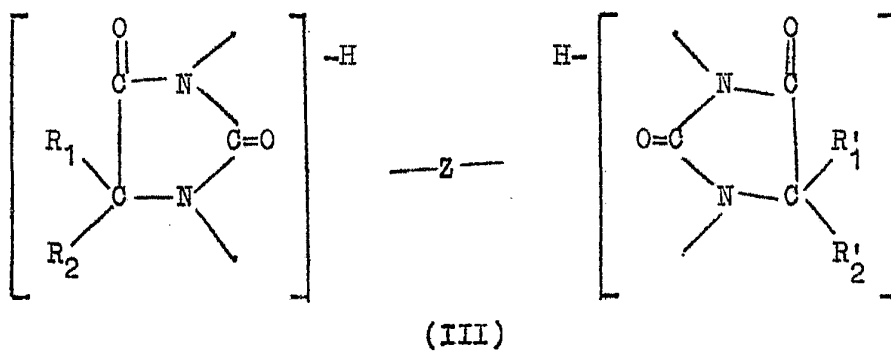
de las diaminas de la fórmula (II), que entonces se hacen reaccionar con fosgeno en o-diclorobenceno u otros disolventes orgánicos inertes, a temperatura de 50 a 170°C. Otro procedimiento consiste en transformar primeramente las diaminas

- 5. de la fórmula (II), por medio de anhídrido carbónico, en los respectivos ácidos carbamídicos o en sus sales betaínicas y fosgenar luego estos ácidos o estas sales. Otro método es
- 10. instilar la solución de las diaminas de la fórmula (II) en una solución enfriada de fosgeno en un disolvente inerte. Además, los nuevos diisocianatos de la fórmula (I) se originan por un procedimiento continuo en el que se añaden al mismo tiempo fosgeno y la solución diamínica a un disolvente inerte, caliente, mientras se extrae del recipiente de reacción,
- 15. provisto de rebosadero, la solución de diisocianato en la misma medida con que se añade la solución diamínica.

Las diaminas de la fórmula (II) se obtienen hidrogenando de manera ya conocida los compuestos de di-(beta-cianoetilo) obtenidos por cianoetilación de las respectivas hidantoinas binucleares de la fórmula

20,

25,

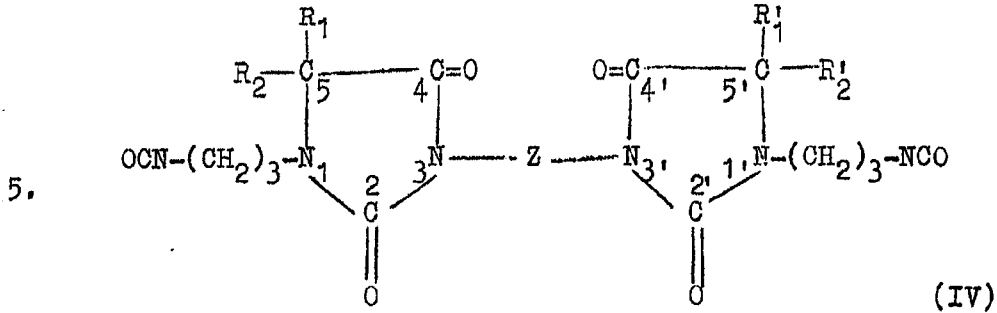


Los diisocianatos de la fórmula (I) abarcan dos subclases preferidas. La primera subclase de los nuevos di-

378555



isocianatos corresponde a la fórmula



en la que

10. Z, R₁, R₁', R₂ y R₂' tienen el mismo significado que en la fórmula (I).

Como ejemplos de los nuevos diisocianatos de la fórmula (IV) cabe señalar:

15. el bis-(1'-gamma-isocianatopropilhidantoinil-3')-metano,
 el 1,2-bis-(1'-gamma-isocianatopropil-5',5'-dimetilhidantoinil-3')-etano,
 el 1,4-bis-(1'-gamma-isocianatopropil-5'-metil-5'-etilhidantoinil-3')-butano,
 el 1,6-bis-(1'-gamma-isocianatopropil-5'-isopropilhidantoinil-3')-hexano,
 20. el 1,12-bis-(1'-gamma-isocianatopropil-5',5'-pentametilhidantoinil-3')-dodecano

y

el éter beta,beta'-bis-(1'-gamma-isocianatopropil-5',5'-dimetilhidantoinil-3')-dietílico.

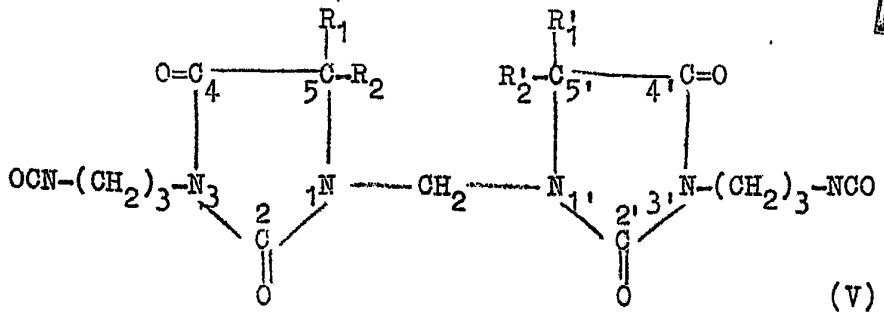
25. La segunda subclase de los nuevos diisocianatos corresponde a la fórmula

20377

378555



5.



en la que

R₁, R'₁, R₂ y R'₂ tienen el mismo significado que en la fórmula (I).

10.

Como ejemplos de los nuevos diisocianatos de la fórmula (V) cabe señalar:

- la 1,1'-metilen-bis-(3-gamma-isocianatopropilhidantoína),
- la 1,1'-metilen-bis-(3-gamma-isocianatopropil-5,5-dimetilhidantoína),

15.

- la 1,1'-metilen-bis-(3-gamma-isocianatopropil-5-metil-5-etilhidantoína),

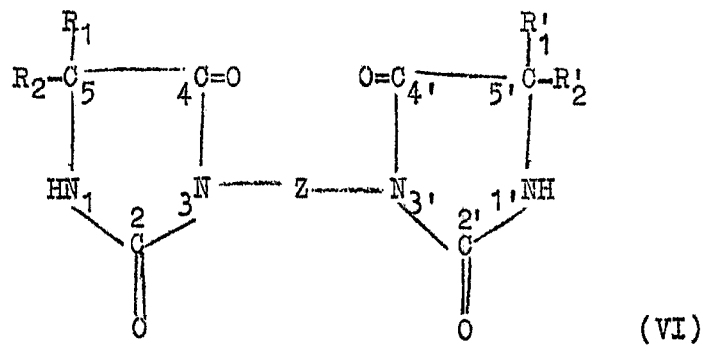
y

- la 1,1'-metilen-bis-(3-gamma-isocianatopropil-5-isopropilhidantoína).

20.

Las hidantoínas binucleares empleadas como materias de partida para la preparación de los nuevos diisocianatos de la fórmula (IV) corresponden a la fórmula

25.



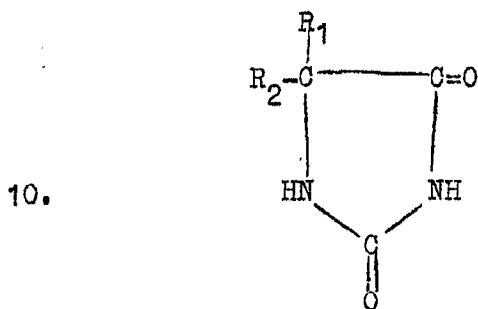
378555



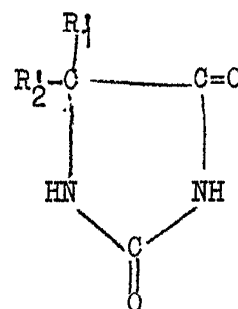
en la que

Z, R₁, R₁['], R₂ y R₂['] tienen el mismo significado que en la fórmula (I)

5. y pueden obtenerse según el procedimiento descrito en la patente norteamericana nº 3.296.208, por condensación de 1 mol de cada una de las dos hidantoínas de las fórmulas



(VIIa)



(VIIb)

15. (VIIa y VIIb pueden ser hidantoínas iguales o diferentes)

con un mol de un dihaluro de la fórmula

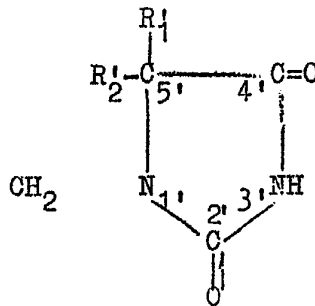
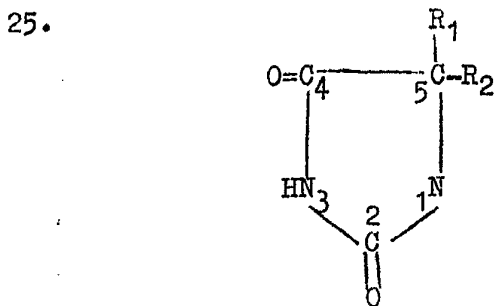


en la que

Hal representa un átomo de halógeno y

20. Z tiene el mismo significado que en la fórmula (I), en presencia de 2 equivalentes de álcali.

Las hidantoínas binucleares empleadas como materias de partida para la preparación de los nuevos diisocianatos de la fórmula (V) corresponden a la fórmula



(IX)



378555

en la que

R_1, R'_1, R_2 y R'_2 tienen el mismo significado que en la fórmula (I)

y pueden obtenerse fácilmente según el procedimiento de la
 5. patente norteamericana nº 3.417.999, por condensación de 2 moles de una hidantoína de las fórmulas (VII a) y (VII b) con 1 mol de formaldehído.

10. Como ya se ha dicho al principio, es posible añadir a grupos de isocianato todos los átomos de hidrógeno reemplazables por álcali en las moléculas orgánicas. A título de ejemplos cabe citar los compuestos y clases de compuestos siguientes :

- 15. alcoholes,
- aminas,
- ácidos carboxílicos,
- fenoles,
- ureas,
- uretanos,
- hidracinas,
- 20. agua,
- amoníaco,
- sulfato de hidrógeno,
- iminas,
- tioureas,
- 25. sulfimidias,
- amidas,
- tioles,
- aminocalcoholes,
- sulfonamidas,

378555



hidrazonas,
semicarbazonas,
oximas,
ácidos hidroxicarboxílicos,
ácidos aminocarboxílicos,

5. lo mismo que todos los polímeros que contienen átomos de hidrógeno activos en forma de grupos hidroxílicos, carboxílicos, amínicos, etc. Los isocianatos de la fórmula (I) pueden utilizarse para la poliadición o la reticulación por sí solos o en mezclas con otros isocianatos, diisocianatos o poliisocianatos. Según la naturaleza y la cantidad de las reticulaciones pueden prepararse tanto masas muy firmes, quebradizas, como materias sintéticas con propiedades de elasticidad de caucho.
- 10.
15. Para la preparación de termoplastos los diisocianatos de la fórmula (I) pueden hacerse reaccionar con glicoles (como etilenglicol, 1,3-propilenglicol o 1,4-butandiol) o con cualquier dialcohol, que también puede llevar heterogrupaciones isocíclicas, aromáticas, heterocíclicas o aún lineales, lo mismo que agrupaciones de éster.
20. En calidad de reticuladores o de endurecedores entran sobre todo en cuenta las clases de compuestos que con los diisocianatos de la fórmula (I) dan productos reticulados tridimensionalmente, insolubles e infusibles.
25. Como reticuladores y como endurecedores de este tipo sirven principalmente los compuestos polihidroxílicos. Cabe señalar, por ejemplo: los poliésteres, provistos de grupos hidroxílicos, a base de ácido adípico, ácido ftálico o ácidos grasos, insaturados y dimerizados, con dioles



378555

y/o trioles (como etilenglicol, 1,4-butanediol, 1,5-pentadiol, glicerina o dietilenglicol); el aceite de ricino; los glicoles lineales o parcialmente ramificados de éter propilénico o éter politetrametilénico; los glicoles polietéreos

5. y los glicoles poliacetálicos; el azúcar y los derivados del azúcar, y los polioles de funcionalidad más alta, como el trimetilolpropanol.

Como otros reticuladores entran en consideración sobre todo las poliaminas, en particular las aromáticas (como el 4,4'-diaminodifenilmetano), lo mismo que los compuestos que contienen al mismo tiempo grupos hidroxílicos y grupos amínicos (como, por ejemplo, la tri-isopropanolamina).

10.

La reacción de poliadiación de glicoles, compuestos polihidroxílicos y compuestos poliamínicos con los diisocianatos de la fórmula (I) puede efectuarse en directo, sin diluentes, y en tal caso pueden ser necesarias temperaturas en el intervalo de unos 50 a 300°C, según la naturaleza de los componentes de la reacción. También puede actuarse en diluentes (por ejemplo, en halobencenos).

15.

El peso molecular del poliuretano puede variarse de manera conocida variando las proporciones molares de los componentes, derivando de la fusión el calor de la reacción, aumentando el tiempo de permanencia en estado de disolución y añadiendo componentes monofuncionales, o sea ruptores de las cadenas. En general, para el empleo en el campo de las materias sintéticas es preciso polimerizar hasta un peso molecular medio de 6000 aproximadamente. Los tipos de peso molecular bajo entran en cuenta principalmente para el sector de los barnices.

20.

25.

378555



- La reacción de poliadicción puede efectuarse tam -
bién en presencia de aceleradores; pero esto no es estricta
mente necesario. En calidad de catalizadores entran en con-
sideración especialmente las aminas terciarias, como la pi-
ridina, la N,N-dimetilpiperacina, la N,N-dimetilbencilamina,
5. la tributilamina, la trietilamina, la N-metilmorfolina, el
N-metilpirrol, la N-metilpirrolidina, el diaza-(2.2.2)-bici-
clooctano o la dietil-2-hidroxiethylamina, además de las sa -
les metálicas, como $FeCl_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$; el isoctoato
10. de estaño bivalente, el octoato de plomo, el naftenato de
plomo y el dilaurato de dibutil-estaño. Por lo demás, una
síntesis de los catalizadores de mayor uso se halla en "Hou-
ben-Weyl", 4ª edición, volumen XIV/2, páginas 61 (relación
de E. Müller).
15. Por otra parte, para la preparación de materias de
espuma pueden emplearse al mismo tiempo, como ya es conoci-
do, propulsores y sustancias tensioactivas (como, por ejem-
plo, compuestos de silicona) en calidad de estabilizadores
de la espuma.
20. La preparación de productos sintéticos de poliure-
tano se efectúa normalmente con modelación simultánea en
cuerpos de colada, cuerpos de espuma, prensados, películas
de barniz, laminados, estratificaciones y similares. Para
ello se procede a preparar una mezcla del diisocianato de la
25. fórmula (I) y el compuesto polihidroxiílico, así como el ca-
talizador y/o agente propulsor, el estabilizador de la es -
puma, etc., eventualmente empleados al mismo tiempo, y des-
pués de introducir esta mezcla en moldes de colada o de pren-
sa, de extenderla como revestimientos, de embutirla en las



378555

juntas, etc., se la hace reaccionar con aportación de calor, para que se convierta en materia sintética.

Objeto de este invento son pues también masas de moldeo convertibles por acción del calor en cuerpos moldeados o cuerpos de espuma, inclusive estructuras planas (como revestimientos o juntas), que contienen: a) un diisocianato N-heterocíclico binuclear de la fórmula (I) y b) un compuesto polihidroxílico, así como, eventualmente, un catalizador del endurecimiento y/o propulsores y estabilizadores de la espuma.

- 5.
- 10.
- 15.
- A las masas de moldeo pueden agregarse, como es lógico, otros suplementos corrientes de las masas de moldeo a base de poliisocianatos, como materias de relleno, agentes reforzantes, desmoldeadores, antioxidantes, agentes contra el envejecimiento, antiactínicos, absorbedores de la radiación ultravioleta, sustancias ignífugas, aclaradores ópticos, colorantes o pigmentos.

- 20.
- 25.
- En calidad de materias de relleno o agentes reforzantes son aptas las sustancias fibrosas o pulverulentas, tanto inorgánicas como orgánicas, Cabe citar el cuarzo en polvo, el trihidrato de óxido de aluminio, la mica, el aluminio en polvo, el polvo de hierro, el óxido de hierro, la dolomita molida, la creta en polvo, el yeso, el polvo de esquisto, el caolín no calcinado (bol), las fibras de vidrio, las fibras de boro, las fibras de carbono, las fibras de amianto y especialmente las materias de relleno de gran capacidad de absorción de agua, como, por ejemplo, dióxido de silicio anhidro, aerogel de ácido silícico, óxido de aluminio anhidro, carbón activo, zeolitas, bentonitas y caolín calcinado.

378555



Las masas de moldeo pueden servir además, sin relleno o con relleno, de resinas de inmersión, resinas para colada, resinas de laminación, resinas de impregnación, barnices, agentes de revestimiento, masas de empaquetadura o guarnición, masas de enbutición y aislamiento para la Electrotecnica ó adhesivos.

- 5.
- Además de la elaboración a mano, para la preparación de materias sintéticas poliuretánicas pueden utilizarse convenientemente los métodos de elaboración mecánica que permiten una mixturación continua de los diisocianatos a) con los componentes b) provistos de grupos hidroxílicos, para formar una fusión homogénea. Así, pueden prepararse por colada o en función centrifugada los más diversos artículos moldeados (sucedáneos de la ebonita). Otros empleos se ofrecen en el campo de las masas "compound" para la colada de juntas o la empaquetadura de uniones de tubos, lo mismo que como recubrimientos para suelos o pavimentos, como masas de vaciado o calco o como materias adhesivas. Pueden prepararse de manera sencilla hojas, bandas o filamentos autosustentantes y efectuarse impregnaciones o recubrimientos de géneros textiles, materiales fibrosos (sucedáneos del cuero) o papel. Regulando apropiadamente la rapidez de reacción, las nuevas masas de moldeo pueden servir, por ejemplo, para forrar recipientes o para fabricar mangas sin fin de cualquier perfil por medio de máquinas de fundición inyectada caldeadas y que trabajen en continuo. Las materias de espuma rígidas o espumas duras hechas con las masas para espuma de este invento hallan empleo, por ejemplo, como materias de aislamiento para edificaciones y equipos re-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30+3+77

378555



frigeradores, como medios de embalaje y sobre todo como medios para absorber los impactos (por ejemplo, como piezas de construcciones amortiguadoras de las vibraciones en la industria automovilística y en la construcción de maquinaria).

5.

En los ejemplos que siguen, mientras no se advierta otra cosa, las partes significan partes en peso y los porcentajes significan porcentajes en peso. Los volúmenes y las partes en peso se refieren entre sí como el mililitro al gramo.

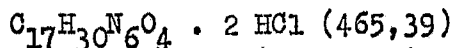
10.

Ejemplo 1

Mientras se refrigeraba en baño de hielo, se hizo pasar durante 30 minutos ácido clorhídrico gaseoso por una solución de 50,0 g de 1,1'-metilen-bis-(3-gamma-aminopropil-5,5-dimetilhidantoina) bruta en 150 cc de etanol absoluto. Se separó por filtración la sal así precipitada, se la lavó con etanol absoluto, helado, y se la secó, lo que dió 47,0 g de clorhidrato incoloro, con punto de fusión de 263-264°.

15.

20.



Calculado : C 44,84 H 7,08 N 18,46 %

Hallado : C 45,08 H 6,77 N 18,36 %

25.

En una suspensión de 20,0 g (0,044 moles) del clorhidrato de 250 cc de o-diclorobenceno seco se introdujo fosgeno, primeramente por 4 horas a 120° C y luego por 4 horas más a 140° C. La suspensión se convirtió así en una solución límpida, de color pardo claro. Se concentró ésta en vacío hasta constancia del peso, y quedaron 16,1 g de

378555

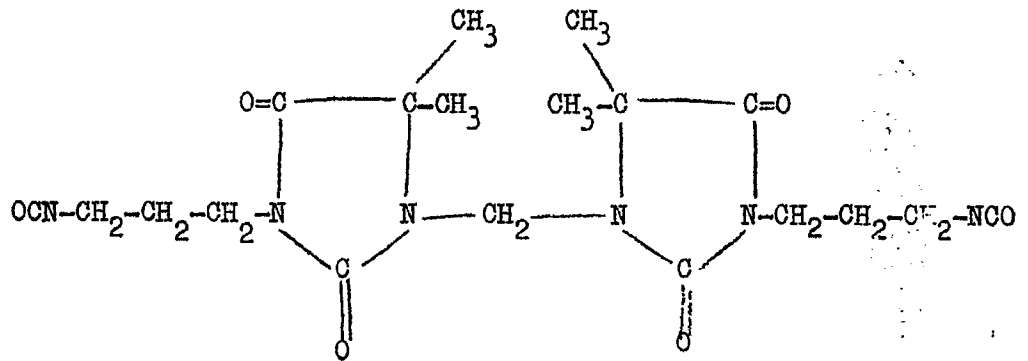


1,1'-metilen-bis-(3-gamma-isocianatopropil-5,5-dimetilhidantoina), de color pardo claro y con un contenido de isocianato de 16,85 % (87 % de la teoria).

- 5. $C_{19}H_{26}N_6O_6$ (434,45)
 Calculado : C 52,50 H 6,03 N 19,35 %
 Hallado : C 52,93 H 5,93 N 19,08 %

El espectro H-NMR (resonancia magnética nuclear) y el espectro infrarrojo coinciden con la estructura asumida. El diisocianato resultante tiene pues la fórmula

10.



15.

Ejemplo 2

- 20. En una solución de 697 g de 1,6-bis-(1'-gamma-amino-propil)-5',5'-dimetilhidantoinil-3'-n-hexano bruto el 2500 cc de etanol absoluto se introdujo ácido clorhídrico gaseoso durante 60 minutos, mientras se refrigeraba con baño de hielo. Se separó por succión la sal así precipitada, se la lavó con etanol absoluto, helado, y se la secó, con
- 25. lo cual se obtuvieron 749 g de clorhidrato incoloro, con punto de fusión de 238-240°.

$C_{22}H_{40}N_6O_4 \cdot 2 HCl$ (525.52)
 Calculado : Cl 13,49 N 15,99 %
 Hallado : Cl 13,11 N 15,55 %



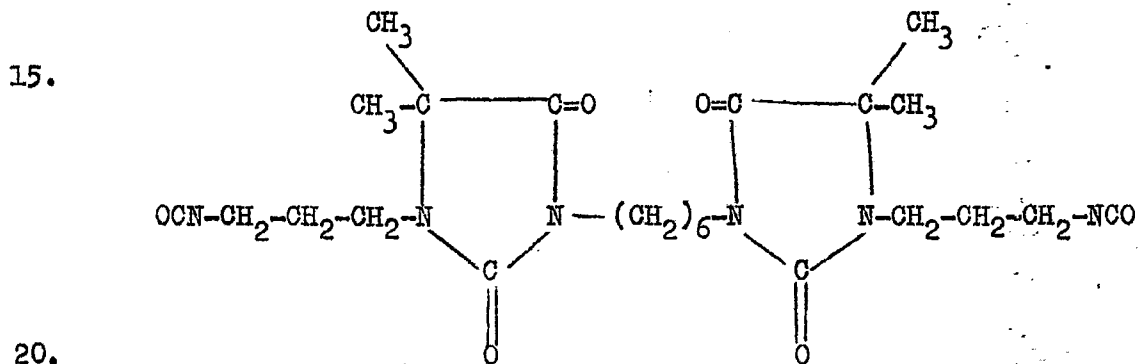
En una suspensión de 208 g (0,389 moles) de clorhidrato en 2000 cc de o-diclorobenceno seco se introdujo a 150° C fosgeno durante 8 horas. La suspensión se convirtió así en una solución de color pardo claro, casi límpida. Se

5. separó por filtración el escaso precipitado y se concentró en vacío la solución límpida, hasta constancia del peso.

Quedaron 198,0 g de 1,6-bis- γ -(gamma-isocianatopropil)-5',5'-dimetilhidantoinil-3',7'-n-hexano de color pardo, al principio viscoso y que cristaliza despacio, con un conte-

10. nido de isocianato de 15,4 % (92,4 % de la teoría).

El espectro H-NMR y el IR coinciden con la estructura asumida. El diisocianato resultante tiene pues la fórmula :



Ejemplo 3

Despacio, con buena refrigeración y agitando energicamente se instiló en una mezcla de cloroformo/éter dietílico en la relación ponderal de 1:1, al mismo tiempo que se hacia pasar por ella gas clorhídrico gaseoso, una

25. solución de 30,0 g de éter beta,beta'-bis- γ -(gamma-aminopropil)-5',5'-dihidantoinil-3',7'-dietílico en 40 cc de cloroformo. Se precipitó así el clorhidrato en forma de una resina sólida, casi incolora, que después de separada por

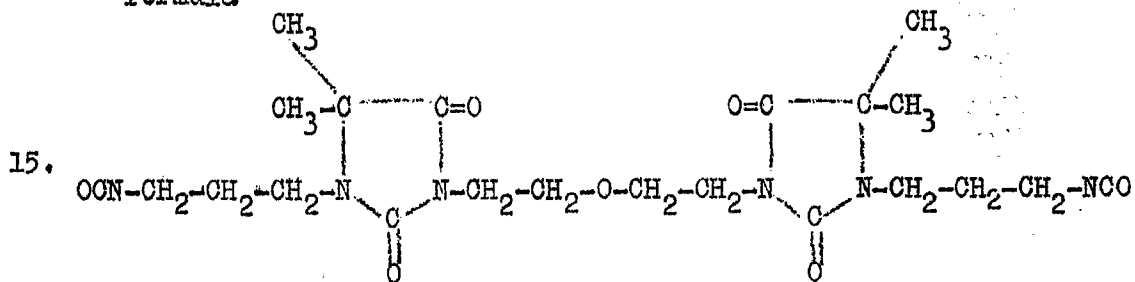


378555

succión y secada pesó 31,0 g. En una suspensión de 18,0 g (0,035 moles) del clorhidrato pulverizado en 300 cc de o-diclorobenceno se introdujo fosgeno durante 6 horas, a 140°C y agitando vigorosamente. La suspensión se convirtió así en

5. una solución parda, límpida, que fué concentrada en vacío hasta la constancia del peso. Quedaron 17,2 g de éter beta, beta'-bis-[1'-(gamma, isocianatopropil)-5',5'-dimetilhidantoinil-3,7]-dietílico, pardo y muy viscoso, con un contenido de isocianato de 14,3 % (83,6 % de la teoría).

10. El espectro H-NMR y el IR concuerdan con la estructura asumida. El diisocianato resultante tiene pues la fórmula



Ejemplo 4

20. Se cargó con o-diclorobenceno seco un recipiente de vidrio, caldeable y provisto de rebosadero, y se calentó el o-diclorobenceno hasta unos 165° C. A esta temperatura se instiló en el curso de 200 minutos una solución de 20,0 g de 1,1'-metilen-bis-(3-gamma-aminopropil-5-isopropilhidantoina) en 380 cc de o-diclorobenceno seco, al mismo tiempo que se introducía fosgeno en el recipiente. El volumen de líquido en el reactor se mantuvo siempre igual porque a medida de la adición de la solución de diamina se fué extrayendo por el rebosadero una solución de diisocianato. Ter-



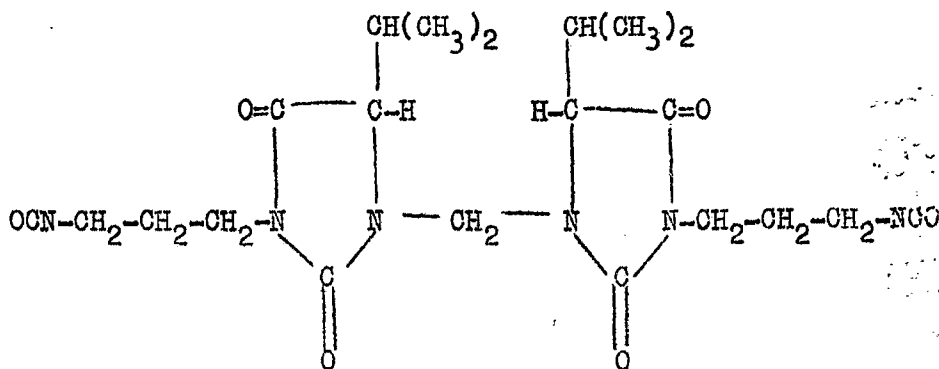
minada la adición, se destiló el disolvente, con lo cual que
daron 21,1 g de substancia viscosa con un contenido de iso-
cianato de 17,24 % (95 % de la teoría).

Análisis elemental : $C_{21}H_{30}N_6O_6$ (462,5)

5. Calculado : C 54,53 H 6,54 N 18,17 %
 Hallado : C 54,58 H 6,41 N 17,76 %

El espectro H-NMR y el IR concuerdan con la es-
tructura asumida. El diisocianato resultante tiene pues la
fórmula :

10.



15.

Ejemplo de empleo

- 10 g cada vez de una solución al 60% de un alcohol
20. poliésterico con un índice de acidez inferior a 4 y un con-
tenido de grupos OH de 8 % aproximadamente (un producto co-
mercial de la casa Bayer que se expende con la marca regis-
trada "Desmophen 650") en una mezcla de disolventes orgáni-
cos constituida por acetato de etilglicol, metiletilcetona
25. y tolueno en la relación ponderal de 1:1:1 se mezclaron, en
una primera muestra, con 8,2 g de 1,1'-metilen-bis-(3-gam-
ma-isocianatopropil-5,5-dimetilhidantoina (Diisocianato A)
y, en una segunda muestra, con 7,90 g de 1,6-bis-(1'-(gam-
ma-isocianatopropil-5',5'-dimetilhidantoinil-3'))-n-hexano

378555



(Diisocianato B). (Relación de grupos OH a grupos C-N = 1:1)

Por adición de más mezcla disolvente de acetato de etilglicol, metiletilcetona y tolueno en la relación ponderal de 1:1:1 se prepararon en ambos casos soluciones de barniz al

5. 50%. Estas soluciones de barniz se aplicaron a chapas de aluminio que se habían limpiado previamente y se endurecieron en las condiciones expuestas en la tabla que sigue. A continuación se determinaron las propiedades de los barnices endurecidos.

10. Para comparar se prepararon dos soluciones conocidas de barniz al 50%, en las que en lugar de los nuevos diisocianatos A y B se emplearon en un caso 2,4 g de diisocianato de 1,6-hexametileno (Diisocianato C) y en el otro 7,2 g de un poliisocianato trifuncional provisto de grupos de biuret (Poliisocianato D), obtenible por reacción de 3 moles de diisocianato de 1,6-hexametileno con 1 mol de agua y que expende la casa Bayer con la marca registrada "Desmodur N". Los di- y poliisocianatos conocidos C y D se trataron con la misma cantidad de "Desmophen 650" (10 g) y la misma
15. mezcla de disolventes orgánicos, y las soluciones de barniz así obtenidas se aplicaron, endurecieron y examinaron de la
20. misma manera que se ha expuesto antes.

25. La tabla que sigue contiene la confrontación de las propiedades de los barnices que se prepararon con empleo de los diisocianatos A, B y C y el poliisocianato D.

378555



Tabla : Propiedades de las soluciones de barniz a base de alcohol poliésterico ("Desmophen 550") y diversos diisocianatos y poliisocianatos

	Diiso - cianato A	Diiso - cianato B	Diiso - cianato C	Diiso- cianato D	
5.					
	Duración de uso de una solución de barniz al 50% en acetato de etilglicol: metiletilcetona; tolueno (= 1:1:1, partes en peso)	2-3 días	2-3 días	2,0 días	1,5 días
10.	A 20° C y 65 % de humedad relativa, el barniz está seco como polvo al cabo de	19 horas	15 horas	19 horas	18,5 horas
15.	Después de endurecimiento a 20° C, la dureza al péndulo según Persoz es : al cabo de 1 día al cabo de 3 días al cabo de 7 días	90 243 335	92 196 220	111 288 330	88 285 345
	Dureza al péndulo según Persoz (después de endurecimiento a 120° C durante 60 minutos)	390	390	395	390
20.	Resistencia a la acetona después de endurecimiento a 120° C / 60 minutos a 150° C / 120 minutos	se pega resis - tente al raya do	se pega resis - tente al raya do	se pe- ga re- sisten te al rayado	se pe- ga re- sisten te al rayado
25.					

La comparación demuestra que la duración de uso de las soluciones de barniz a base del diisocianato A de este invento y el diisocianato B de este invento es mayor que la de las otras dos soluciones de barniz a base del diisocianato



378555

C y el poliisocianato D.

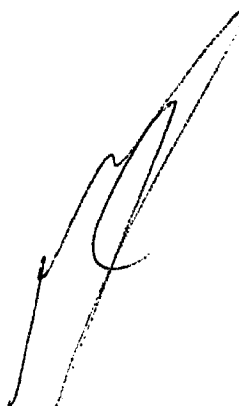
- La dureza al péndulo medida en los barnices después de 1 día de endurecimiento a 20° C o después de 1 hora de endurecimiento a 120° C muestra que con los diisocianatos
5. bifuncionales A y B se obtienen barnices de dureza sorprendentemente tan alta como la de los barnices a base del poliisocianato trifuncional D. Puesto que los barnices con poliisocianatos trifuncionales (por ejemplo, el poliisocianato D) presentan mayor densidad de puntos de reticulación,
10. habría podido esperarse que los barnices a base de los diisocianatos A y B mostraran propiedades claramente peores. Los barnices a base de los di- o poli-isocianatos A; B o D son resistentes a la acetona después de dos horas de ena-
15. duramiento a 150° C, al contrario que un barniz a base de diisocianato C. Este diisocianato, aunque también da barnices de dureza utilizable, no tiene empleo directo como materia prima para barnices a causa de su tensión de vapor relativamente alta y los efectos tóxicos que de ella se derivan.

20.

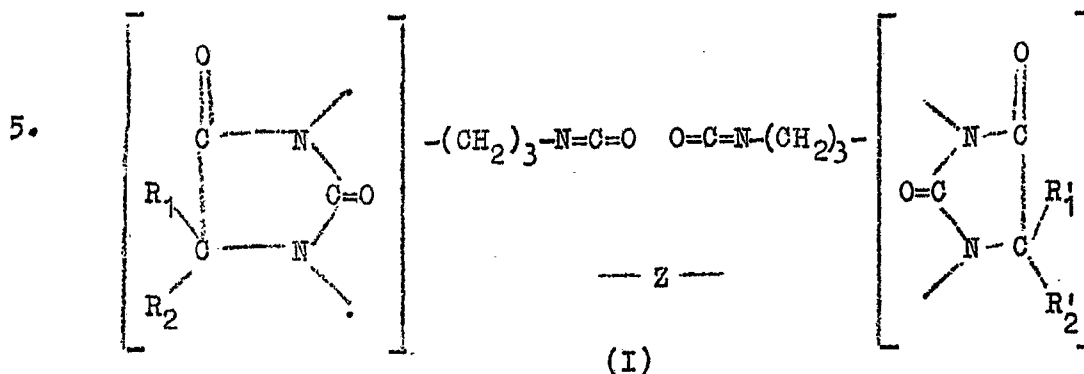
REIVINDICACIONES

- Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 5664/69 del 15 de abril de 1969 y 3826/70 del
25. 13 de marzo de 1970.

1.- Procedimiento para la preparación de nuevos diisocianatos que contienen dos anillos N-heterocíclicos, de la fórmula



378555



10.

en la que

Z representa un radical alifático, cicloalifático o aralifático, bivalente, y con mayor precisión de preferencia, un radical alquilénico o un radical alquilénico interrumpido por átomos de oxígeno,

15.

mientras que

R₁, R'₁, R₂ y R'₂ significan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno o un radical de hidrocarburo alifático, cicloalifático, aralifático o aromático (como, en particular, un radical alquili inferior con 1 a 4 átomos de carbono)

20.

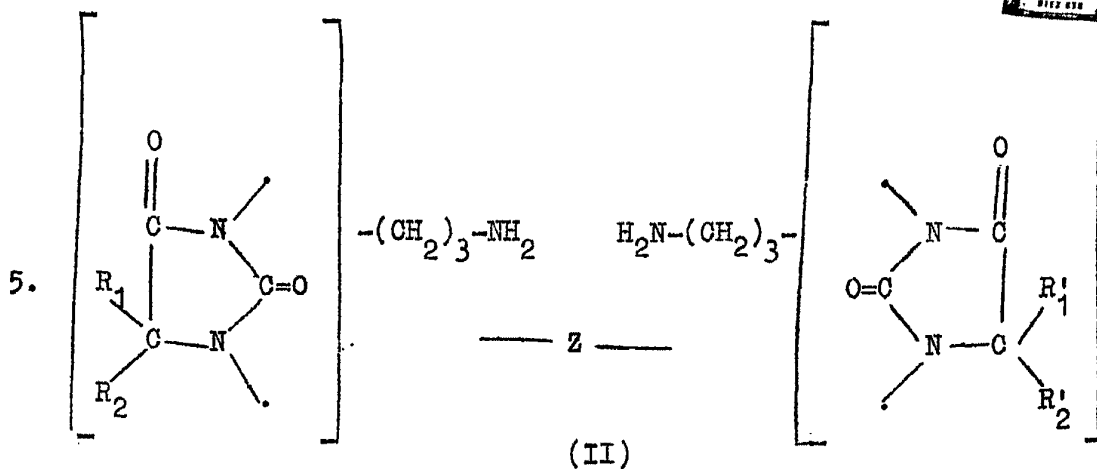
o bien

R₁ y R₂ y respectivamente

R'₁ y R'₂ forman juntos un radical hidrocarburo alifático o cicloalifático, bivalente (de preferencia, un radical tetrametilénico o pentametilénico), caracterizado por hacerse reaccionar con fosgeno, de manera ya conocida, diaminas de la fórmula

25.

378555



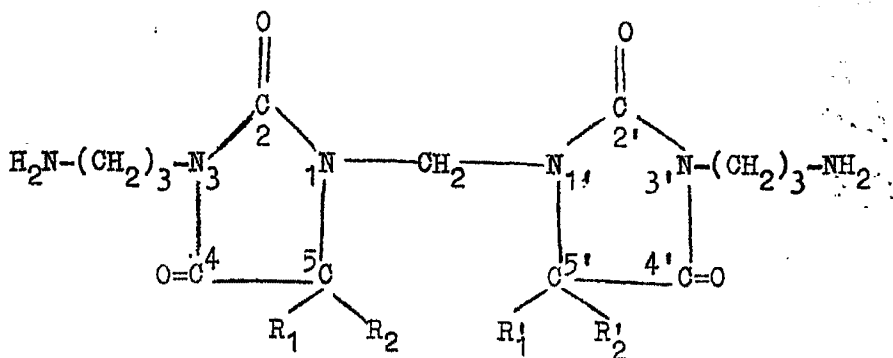
en la que

10. Z, R₁, R'₁, R₂ y R'₂ tienen el mismo significado que en la fórmula (I),

o bien sus sales.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar con fosgeno diaminas de la fórmula

15.

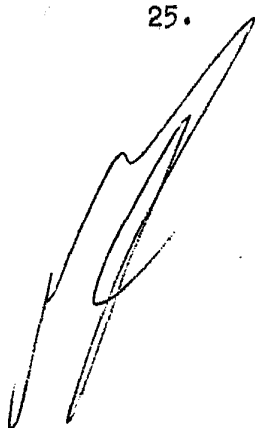


en la que

R₁, R'₁, R₂ y R'₂ tienen el mismo significado que en la fórmula (I).

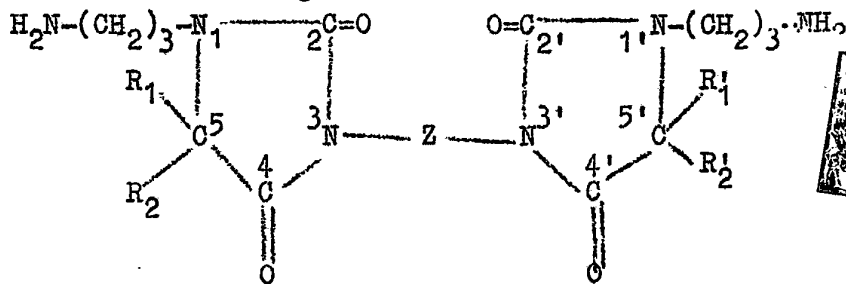
25.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar con fosgeno diaminas de la fórmula



20:30:70

378555



5.

en la que

R₁, R'₁, R₂, R'₂ y Z tienen el mismo significado que en la fórmula (I).

10.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por convertirse primeramente por medio de ácido carbónico, de manera ya conocida, las diaminas en los respectivos ácidos carbamídicos o en las sales betaínicas de éstos y fosgenarse luego estos ácidos o estas sales.

15.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por convertirse primeramente por medio de ácido clorhídrico, de manera ya conocida, las diaminas en los respectivos clorhidratos y luego fosgenarse éstos.

20.

6.- Procedimiento para la preparación de nuevos diisocianatos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 14 de abril de 1970.

25.

P.º. JAIME ISERN

Firmado: JOSÉ F. NIETO

NTA