

435347

3

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 526-Sp.

TEL. C.A. 1070143/10 // 1086G

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIHIDROXICARBAMATOS  
CON GRUPOS ACIDO SULFONICO.

-----

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

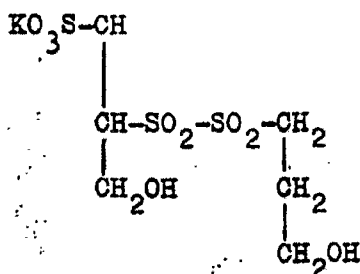
-----

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de dihidroxicarbamatos con grupos ácido sulfónico. Estos se obtienen por adición de bisulfitos a carbamatos insaturados.

5

Ya es conocido que los hidrógenosulfitos de metales

alcalinos se pueden adicionar a los enlaces dobles que están  
activados por grupos electrófilos tales como, por ejemplo,  
grupos nitrilo o éster (véase R.T.E. Schenck und J. Danishefsky,  
5 J. Org. Chem. 16, 1683 (1951); O. Bayer, Ang. Chem. 61,  
233 (1949)). Asimismo es conocido que los bisulfitos se pueden  
adicionar a enlaces dobles alifáticos que están sólo débilmente  
activados. Así se describe en la literatura, por ejemplo, que los  
bisulfitos se pueden adicionar a alcohol alílico (véase M. S. Kharasch,  
10 E. M. May y F. R. Mayo, J. Org. Chem. 3, 175 (1939)). Aquí se obtenía el ácido 3-hidroxi-propanosulfónico en forma de sus sales, en un rendimiento de sólo un 30 %. Se aumentó el rendimiento en la reacción de alcohol alílico y bisulfitos (patente alemana 915.693), pero tampoco aquí se pudo evitar totalmente la formación de productos secundarios, los cuales se supone que se tratan de compuestos de la siguiente estructura

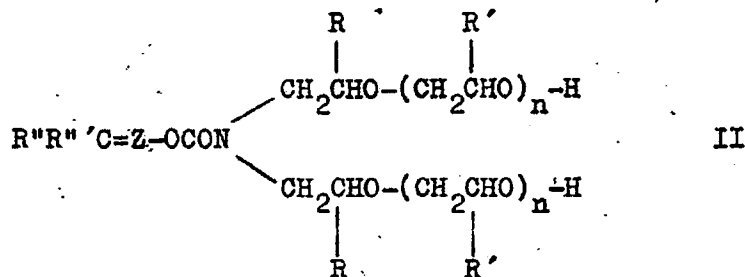


Además, tampoco es completa la separación del sulfonato de las sales inorgánicas que se forman durante la reacción.

Se conocen asimismo las sales del ácido 3-hidroxi-2-hidroximetilpropanosulfónico, que se pueden obtener por reacción de 2-metilenpropanediol-1,3 con bisulfitos (DOS 2.224.304). El 2-metilenpropanediol-1,3 se obtiene, sin embar-



un metal alcalino y n representa un número de 0 - 30, preferentemente de 0 - 10, que se caracteriza porque carbamatos in saturados de fórmula general



5 donde Z significa un resto alquileo C<sub>2-4</sub> de cadena recta o ramificada, preferentemente un grupo alilo, R'' y R''' son iguales o diferentes y significan hidrógeno o metilo y R, R' y n tienen la definición de arriba, se hacen reaccionar con bisulfitos de fórmula



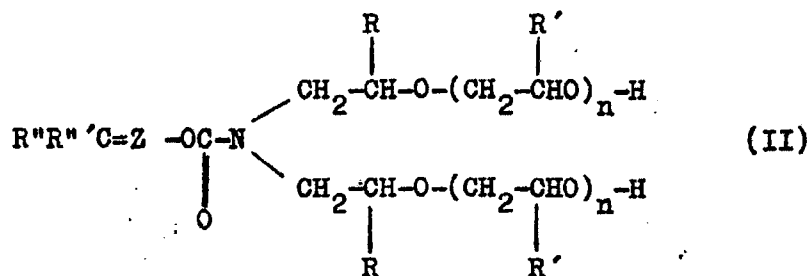
donde X significa NH<sub>4</sub> o un metal alcalino, en medio acuoso, a temperaturas de hasta 100°C, y en una zona pH entre 3 y 9, preferentemente entre 7 y 8, y en presencia de oxígeno de efecto catalítico, siendo la proporción molar entre bisulfito y diol de 1:1 a 5:1.

15 Estos dihidroxi-sulfonatos conteniendo grupos éter se pueden obtener, en la forma indicada, con alta pureza y en muy buenos rendimientos. La separación de las sales inorgánicas que se forman durante la reacción es sorprendentemente  
20 fácil y se realiza por extracción de los sulfonatos de la presente invención con acetona, mezclas de acetona-agua, hidrocarburos clorados, alcoholes y mezclas de alcohol-agua. Después de la extracción, los sulfonatos ya no contienen sales,

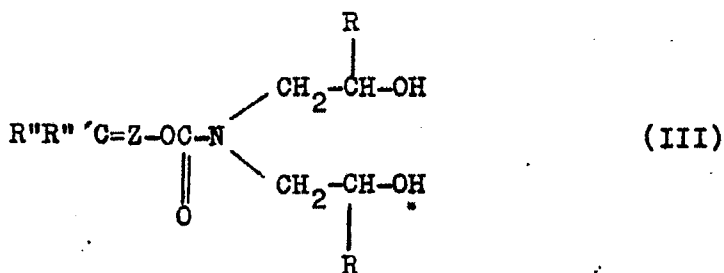
no pudiéndose detectar ni siquiera cantidades pequeñas.

Además de esta separación fácil y cuantitativa de las sales inorgánicas, se ha de mencionar como ulterior ventaja el amplio margen de aplicación de los compuestos de la presente invención. Son excelentemente adecuados como comonomeros para la obtención de poliuretanos modificados en forma ácida y también después de su reacción, por ejemplo, con ácido cloracético (ésteres), para la obtención de poliamidas modificadas en forma ácida. Los derivados más altamente etoxilados y/o propoxilados son, en caso dado después de su reacción con, por ejemplo, isocianatos, a diuretanos, unos excelentes agentes antiestáticos y sirven como aditivos para la fabricación de láminas, películas e hilos antiestáticamente aprestados de poliacrilonitrilo o poliamida.

Los dioles insaturados, empleados como productos de partida, de fórmula general



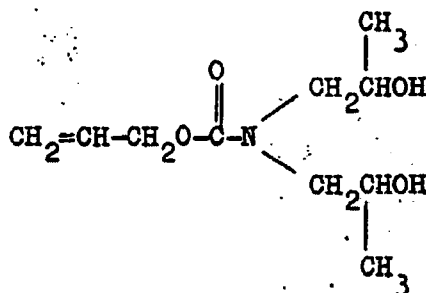
donde Z, R, R', R'', R''' y n tienen la definición de arriba, se pueden obtener en forma conocida por reacción de dihidroxycarbamatos de fórmula



5 donde Z, R, R" y R"' tienen el significado indicado, por ejemplo, con óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico u óxido estirénico. Preferentemente se efectúa esta reacción en masa o también en disolventes tales como dioxano o DMF, en presencia de reducidas cantidades, preferentemente 0,2 - 2 % en peso, de un catalizador básico tal como NaOH, KOH, metilato sódico o potásico, a temperaturas entre 50 - 180°C, preferentemente 100 - 160°C, en caso dado bajo presión en el autoclave. Se forman unas sustancias altamente viscosas hasta cerosas que, con respecto a su grado de alcoxilación se pueden caracterizar por determinación del índice OH o también con ayuda de la espectroscopia de resonancia magnético-nuclear.

10 Los dihidroxicarbamatos de fórmula III insaturados se pueden obtener, por ejemplo como sigue:

15 Obtención de



20 En 1000 partes en peso de tolueno se introducen, a 0 hasta -10°C, 600 partes en peso de fosgeno. Introduciendo simultáneamente otras 400 partes en peso de fosgeno se gotean, a esta temperatura, 495 partes en peso de alcohol alílico. Se sigue agitando durante 2 horas a 0°C. Después se sigue agitando durante otras 2-3 horas a temperatura ambiente y bajo nitrógeno. Seguidamente se sopla con nitrógeno. A 0°C, se introducen 2.520 partes en peso de diisopropanolamina y 600 partes

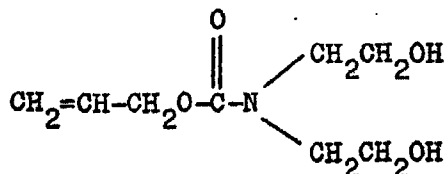
en peso de tolueno. En el plazo de 4 horas, se gotea la solución arriba descrita del éster de ácido clorocarbónico. Se sigue agitando durante 3 horas a 0°C; a continuación se agita durante 3 a 5 horas a temperatura ambiente bajo nitrógeno.

5 Después de separar por succión el hidrocioruro amínico precipitado se concentra el filtrado por evaporación. Después de retirar el disolvente se destila el compuesto deseado en alto vacío.

P. eb. 0,05 mm Hg: 136 - 141°C

10 Rendimiento: 75 - 80 % de la teoría

Obtención de



15 En un recipiente esmaltado, de 100 litros de capacidad, se introducen 40.000 partes en volumen de tolueno y se enfría a 0°C. A esta temperatura, se introducen 13.800 partes en peso de fosgeno. A continuación y a 0°C hasta -5°C, se gotean 10.500 partes en peso de alcohol alílico y simultáneamente se introducen 6.000 partes en peso de fosgeno. La reacción es exotérmica. A continuación se sigue agitando aún durante unas 15 horas sin enfriar y después se conduce aún durante 20 5 horas nitrógeno a través del tubo de introducción de gas para expulsar el exceso de fosgeno. El contenido del recipiente se enfría a 0°C y, a 0 hasta -5°C, se gotea una solución de 18.900 partes en peso de dietanolamina, 7.600 partes en peso de laminillas de NaOH en 3.000 partes en volumen de 25

agua en el plazo de 2 a 3 horas y bajo buena agitación. Terminada la adición, se sigue agitando aún durante unas 15 horas sin enfriar. La fase acuosa y la fase orgánica se separan. La fase acuosa se concentra por evaporación hasta sequedad a una presión de 10 mm Hg. El residuo en forma de jarabe, que contiene sal, se mezcla con 30.000 partes en volumen de metanol. Se agita durante 2 horas a temperatura ambiente. A través de un filtro de vacío, se separan por succión las sales y se lava ulteriormente con 3 veces 1000 partes en volumen de metanol. Se desecha el residuo de filtración, el filtrado se concentra por evaporación en vacío. El compuesto deseado se obtiene a 220°C y 0,05 Torr. La fase orgánica se concentra por evaporación en vacío quedando como residuo asimismo el compuesto deseado que, como arriba se ha indicado, se puede destilar.

Rendimiento: 80 % de la teoría.

En forma análoga se pueden obtener los demás dihidroxicarbamatos correspondientes.

Para la sulfonación de estos dihidroxicarbamatos se pueden emplear los licores de bisulfito de grado comercial o los licores de bisulfito que se pueden preparar frescos mediante introducción de SO<sub>2</sub> en la correspondiente solución acuosa de hidróxido amónico o hidróxido de metal alcalino.

La reacción de adición se puede realizar a temperaturas de hasta 100°C, preferentemente a temperatura ambiente, y ésto goteando en el licor bisulfitico los dioles insaturados o bién sus soluciones acuosas o bién goteándolos lentamente. La proporción molar entre bisulfito y diol debiera ser de 1:1 a 5:1, preferentemente 1,1:1 a 2:1. Como catalizador para la reacción sirve el aire, oxígeno o el oxígeno de los

compuestos cedeores de oxígeno, tales como por ejemplo  $H_2O_2$ , debiéndose cuidar de que el oxígeno esté presente en la mezcla de reacción lo más finamente repartido posible, lo que se puede lograr fácilmente mediante correspondientes dispositivos agitadores. Importante para un alto rendimiento de sulfonato es el pH de la solución de reacción, que debe encontrarse en la gama de 3 - 9, dándose preferencia a la gama entre 5 - 8 y muy especialmente en la gama alrededor de 7. El pH deseado se ajusta mezclando la solución bisulfítica, por ejemplo, con la cantidad necesaria de amoníaco o lejía alcalina. Durante la reacción, se lleva el pH hacia la gama alcalina; mediante adición simultánea de ácido diluido o ulterior introducción de dióxido de azufre se mantiene sin embargo el pH en el valor deseado. El final de la reacción queda indicado por el hecho de que el pH ya no varía. El desarrollo de calor que se presenta durante la reacción, se puede compensar en caso dado por enfriamiento.

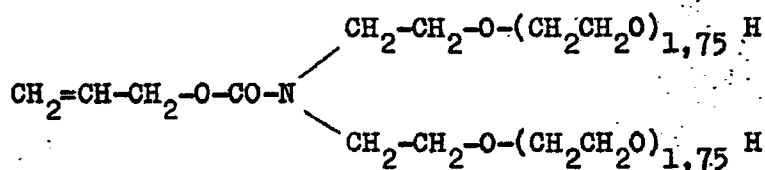
En la reacción de los carbamatos insaturados que contienen grupos hidroxilo con grado de alcoxilación más elevado, se recomienda introducir el compuesto insaturado y gotear la solución del bisulfito en exceso, pero por lo demás manteniendo las condiciones de reacción arriba descritas.

La separación de la cantidad principal de las sales inorgánicas se efectúa convenientemente concentrando la solución por evaporación a aproximadamente la mitad del volumen y filtrando los cristales precipitados. De las sales inorgánicas residuales se pueden separar los productos de reacción deseados por extracción con acetona, mezclas de acetona-agua, hidrocarburos clorados, alcoholes y con mezclas de alcohol-agua. Los sulfonatos se obtienen analíticamente puros en un rendimiento de hasta el 90 %.

Estos dihidroxicarbamatos con grupos ácido sulfónico, obtenidos según la presente invención, son excelentemente adecuados como comonomeros para la obtención de poliuretanos modificados en forma ácida y también, después de su reacción, por ejemplo, con ácido cloroacético (ésteres), para la obtención de poliamidas modificadas en forma ácida. Además, los derivados más altamente etoxilados y/o propoxilados son, en caso dado después de su reacción con isocianatos a diuretanos, excelentemente adecuados como agentes antiestáticos y sirven como aditivos para la obtención de láminas, películas e hilos de poliacrilonitrilo o poliamida con propiedades antiestáticas.

Ejemplo 1

N,N-dietanolcarbamato de alilo etoxilado de fórmula

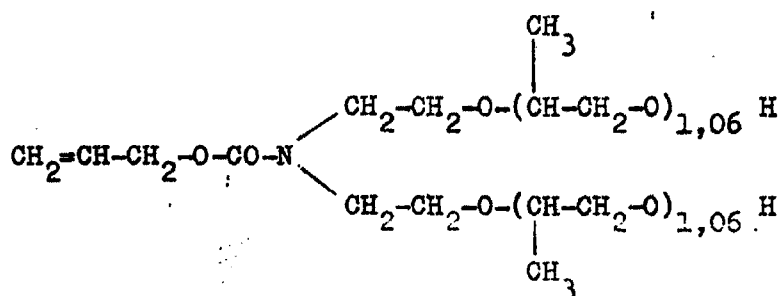


945 g (5 moles) de N,N-dietanolcarbamato de alilo se hacen reaccionar en un autoclave, después de agregar 9,45 g de sodio como catalizador, a 90 - 100°C, con 880 g (20 moles) de óxido etilénico. Se recomendó desarrollar la dosificación del óxido etilénico de manera que durante el período de reacción se mantuviese una presión interna de aproximadamente 1 atmósfera. Después de terminar la adición de óxido etilénico, se siguió agitando hasta decrecer la sobrepresión.

La determinación del índice OH dió una cifra de 10,23 % de OH, lo que corresponde a un peso molecular de 332 y a un contenido total en óxido etilénico de  $2n = 3,5$ .

Ejemplo 2

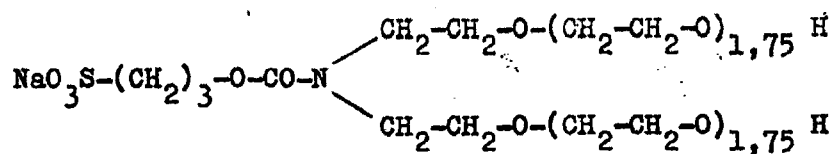
N,N-diétanolcarbamato de alilo propoxilado de fórmula



5 Análogamente al ejemplo 1, se hicieron reaccionar  
756 g (4 moles) de dietanolcarbamato de alilo, en presencia  
de 1 % de sodio como catalizador, en el autoclave, con 580 g  
(10 moles) de óxido propilénico, a 140 - 150°C. La determina-  
ción del índice OH dió una cifra de 10,9 % de OH, lo que co-  
rresponde a un peso molecular de 312 y a un contenido total  
10 en óxido propilénico de  $2n = 2,12$ .

Ejemplo 3

Sulfonato de fórmula



15 Se disolvieron 832,5 g (2,5 moles) del diol etoxila-  
do según el ejemplo 1 en 2 litros de agua y se mezcló con 650  
g (2,5 moles) de solución al 40 % de bisulfito que, con lejía  
sódica diluída, se había ajustado a un pH de 7,1. Soplando al-  
re a través de una fritta de vidrio, se inició la reacción,  
20 lo que se indicó por la subida de la temperatura a 35 - 38°C

y por la subida del pH. Mediante adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido, se mantuvo el pH en 7 - 7,1. Se alcanzó el final de la reacción al mantenerse constante el pH. La solución acuosa neutra se concentró hasta sequedad y el sulfonato se extrajo con metanol. El sulfonato etoxilado así obtenido es una sustancia amarillo pálido, altamente viscosa.

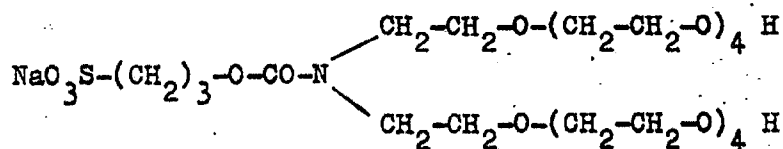
Rendimiento: 830 g (76 % de la teoría)

Análisis:

	C	H	S	Na
	%	%	%	%
Calculado:	40,4	6,3	7,2	5,2
Encontrado:	40,0	6,5	7,1	5,2

Ejemplo 4

Sulfonato de fórmula

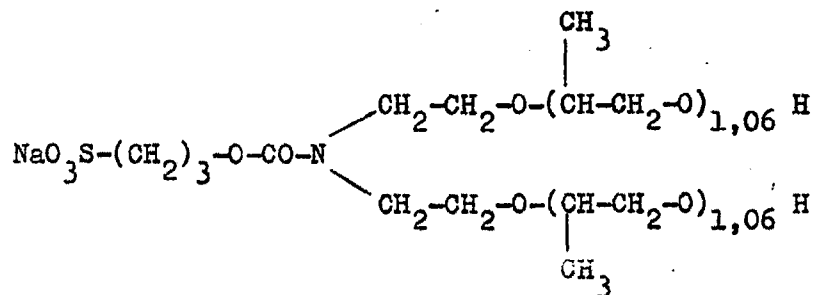


Análogamente al ejemplo 3, se disolvieron 541 g (1 mol) de dietanolcarbamato de alilo etoxilado con un grado de etoxilación de 2 n = 8, en 1,5 litros de agua. A un pH de 7,0 - 7,1, que se mantuvo constante durante la reacción con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido, se gotearon, en presencia de aire, 260 g (1 mol) de solución de bisulfito al 40 %. Terminada la reacción, se pudo aislar el compuesto deseado mediante concentración por evaporación de la solución acuosa hasta sequedad y extracción con cloruro metilénico..

Rendimiento: 575 g (89 % de la teoría).

Ejemplo 5

Sulfonato de fórmula

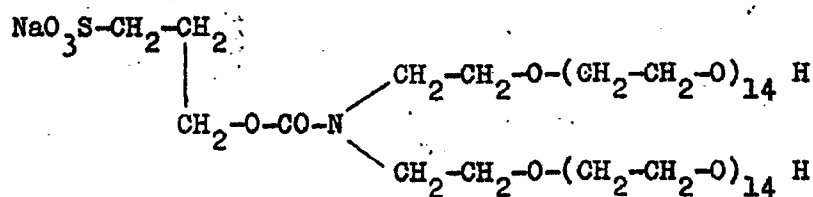


5 Se disolvieron 312 g (1 mol) de N,N-dietanolcarbama  
to de alilo propoxilado, obtenido según el ejemplo 2, en 2 li  
tros de agua. Después, y a un pH que se mantuvo constante en  
un valor de 7,0 - 7,1, se gotearon, en presencia de aire, 260  
g (1 mol) de solución al 40 % de bisulfito. Después de concen  
10 trar por evaporación la solución acuosa hasta sequedad, se pu  
do extraer el compuesto deseado con metanol.

Rendimiento: 320 g (77 % de la teoría).

Ejemplo 6

Sulfonato de fórmula



15 Análogamente al ejemplo 1, se hicieron reaccionar  
189 g (1 mol) de N,N-dietanolcarbamato de alilo, en presencia  
de 1 % de sodio como catalizador, en el autoclave, con 1320  
g (30 moles) de óxido etilénico, a 90 - 100°C. Según la deter  
minación del índice OH, se obtuvo 2,39 % de grupos OH, lo que

corresponde a un peso molecular de 1.421 y a un contenido total en óxido etilénico de  $n = 28$ .

5 Se disolvieron 710,5 g (0,5 moles) de este diol etoxilado en 2 litros de agua y se mezcló con 130 g (0,5 moles) de una solución al 40 % de bisulfito que, con lejía sódica diluída, se había ajustado a un pH de 7,1. Soplando aire a través de una frita de vidrio, se inició la reacción subiendo la temperatura a 35 - 38°C y apreciablemente el pH. Mediante adición de  $H_2SO_4$  diluído, se mantuvo el pH en 7,0 - 7,1. Terminada la reacción, se concentró la solución acuosa neutra hasta 10 sequedad y el sulfonato se extrajo con cloroformo.

Rendimiento: 1280 g (84 % de la teoría).

NOTA .-

15 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 20 Alemania, bajo el número P 24 10 860.9, de fecha de 7 de marzo de 1.974, acogéndose 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: 25 PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIHIDROXICARBAMATOS CON GRUPOS ACIDO SULFONICO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de dihidroxicarbamatos con grupos ácido sulfónico de fórmula general



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar entre bisulfito y diol es de 1,1:1 a 2:1.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como oxígeno de efecto catalítico se emplea oxígeno puro, oxígeno del aire o el oxígeno de los compuestos cededores de oxígeno.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el pH de la solución de reacción se encuentra entre 5 y 8, manteniéndose el pH dentro de este margen durante toda la reacción con ayuda de ácido diluido o por introducción de dióxido de azufre.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de reacción se encuentra entre -10 y 70°C.

6.- Procedimiento para la obtención de dihidroxicarbamatos con grupos ácido sulfónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 6 MAR. 1975

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

V. GOMEZ ACEBO Y. MODET

D. p. Firmado: L. Gaita Ferrández

