

449.720

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 949-Sp

Int. Cl. C07D//C08G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
DIISOCIANATODICETENOS.

.....

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

.....

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de nuevos diisocianatodicetenos, es decir, de compuestos que contienen en una molécula agrupaciones isocianato y dicetenos del tipo β -lactona.

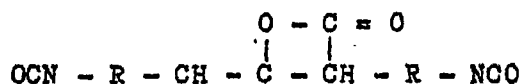
En si ya es conocida la obtención de dicetenos dejando reaccionar sobre haluros de ácido carboxílico, que en la posición α con relación al grupo clorocarbonilo llevan como mínimo un átomo de hidrógeno, cantidades como mínimo equimolares de trietilamina. Los cetenos monómeros -
5 formados in situ estabilizan espontáneamente bajo formación de di-, tri- y polímeros cuya estructura depende de la clase y del número de los sustituyentes en el átomo de α -carbono del cloruro de ácido carboxílico (J. Amer. Chem. Soc. 87 (1965),
10 5191).

También se han dado a conocer reacciones de los cetenos obtenidos in situ con isocianatos y bajo las cuales se forman malonimidas (J. Org. Chem. 30 (1965), 2466).

Se ha descubierto ahora que en la reacción de haluros de ácido isocianatocarboxílico inramificados en la posición α con agentes aceptores de ácido se forman diisocianatodicetenos con estructura de β -lactona en un rendimiento casi cuantitativo.

Es de considerar como sorprendente que prácticamente no se presente ninguna reacción entre el grupo ceteno y el grupo isocianato y que, en reacción unitaria, se formen diisocianatodicetenos. Además, no hubiese sido de esperar que las agrupaciones isocianato, a pesar del agente
20 aceptor de ácido básico, no sufriesen polimerización alguna.

El producto de la presente invención son, por lo tanto, diisocianatodicetenos de fórmula



donde R significa un resto hidrocarburo alifático, de cadena
30 recta o ramificada, con 3 - 10 átomos de carbono,

Objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de diisocianatodictenos, caracterizado porque haluros de ácido isocianatocarboxílico se hacen reaccionar a -30 a $+70^{\circ}\text{C}$ con un agente aceptor de ácido bajo disociación de hidrógeno halogenado.

Los nuevos compuestos de la presente invención representan compuestos de partida especialmente valiosos para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano según el procedimiento de poliadición de isocianato. Los diisocianatos representan para los compuestos con átomo de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, tales como, por ejemplo, los compuestos polihidroxílicos y/o poliaminas en si conocidos en la química de los poliuretanos, unos reactantes trifuncionales, ya que, además de los dos grupos isocianato, también el grupo dicteno es accesible a una reacción de adición bajo formación de un grupo cetoéster o bien cetoamida. Con respecto a los poliisocianatos conocidos por el actual estado de la técnica se caracterizan los nuevos compuestos por una combinación casi ideal de propiedades deseables.

Los nuevos compuestos presentan a temperatura ambiente una presión de vapor extraordinariamente reducida; son inodoros y fisiológicamente mucho más compatibles que los diisocianatos conocidos en la química de los poliuretanos, tales como, por ejemplo, los isómeros de diisocianato-tolueno ó el hexametilendiisocianato.

Los nuevos compuestos permiten, debido a su carácter alifático, la obtención de productos de poliadición sólidos a la luz y se diferencian en esto ventajosamente de los poliisocianatos aromáticos del actual estado de la

técnica.

Los nuevos compuestos presentan a 20°C una viscosidad de 40 a 100 cP y en esto se diferencian ventajosamente de los poliisocianatos alifáticos conocidos con presión de vapor reducida, tal como por ejemplo, el tris-(isocianatohexil)-biuret.

Objeto de la presente invención es, por lo tanto, también el empleo de los nuevos diisocianatodictenones como componente isocianato en la obtención de materiales sintéticos de polimretano según el procedimiento de poliadiición de isocianato.

Productos de partida adecuados para el procedimiento de la presente invención son:

Haluros de ácido isocianato-carboxílico de fórmula



donde R significa un resto hidrocarburo alifático, de cadena recta o ramificada con 3 - 10 átomos de carbono y Hal significa un átomo de halógeno, preferentemente cloro.

Preferentemente se emplean aquellos haluros de ácido isocianato-carboxílico de la fórmula mencionada donde entre el grupo isocianato y el grupo haluro de ácido exista una separación de 4 átomos de carbono como mínimo.

Ejemplos de haluros de ácido isocianato-carboxílico adecuados son: cloruro del ácido 5-isocianatovaleriánico, cloruro del ácido 5-isocianatoazelaínico, cloruro del ácido 6-isocianatocaprónico, cloruro del ácido 6-isocianatoperlargoínico, cloruro del ácido 9-isocianatopelargoínico, cloruro del ácido 10-isocianatoundecánico, cloruro del ácido 11-isocianatoindecánico ó cloruro del ácido 12-isocianatodode-

cánico. Naturalmente también es posible emplear mezclas de los distintos haluros de ácido isocianatocarboxílico.

5 Como agentes disociadores de hidrógeno clorado se pueden emplear aminas terciarias alifáticas y cicloalifáticas, tales como trietilamina, dimetilbencilamina, tributilamina, N,N-dimetilciclohexilamina. Asimismo es posible emplear aminas terciarias que estén enlazadas a un soporte polímero e insoluble y que se comercializan como intercambiadores de aniones.

10 Disolventes adecuados para el procedimiento de la presente invención son, por ejemplo, acetona, benceno, tolueno, xileno, hidrocarburos clorados tales como diclorometano, cloroformo, tetraclorocarbono, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, diclorobenceno, clorotolueno y éteres, tales como dietiléter, tetrahydrofurano y 1,4-dioxano o bien las mezclas de tales disolventes.

15 La forma de ejecución preferente del procedimiento de la presente invención consiste en disolver el haluro del ácido isocianatocarboxílico en uno de los disolventes mencionados, gotear la amina terciaria a temperatura ambiente y, hacia el final, para completar la reacción, calentar brevemente a una mayor temperatura. Naturalmente también es posible presentar el aceptor de ácido, en caso dado presente en forma disuelta, y gotear el haluro del ácido isocianatocarboxílico.

20 Los cloruros de ácido isocianatocarboxílico empleados se encuentran convenientemente presentes en una concentración de 0,1 - 2 moles por litro de solución.

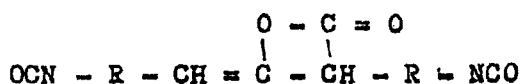
25 En amina terciaria se emplea preferentemente la cantidad estequiométrica, es decir, un mol por grupo

cloruro de ácido del cloruro del ácido isocianatocarboxílico. Sin que se presente por ello una disminución del rendimiento o se presenten reacciones secundarias se puede emplear un exceso de la amina, pero sin embargo esta forma de actuar no aporta ninguna ventaja con respecto al empleo de cantidades estequiométricas.

El procedimiento de la presente invención se realiza preferentemente a temperatura de -30 a + 70°C. La temperatura se encuentra durante la adición de la amina terciaria en -30 a + 40°C, preferentemente en 0 a + 25°C. Hacia finales de la reacción se calienta a 50-70°C.

La elaboración de la mezcla de reacción se efectúa convenientemente eliminando primeramente por succión de la mezcla de reacción el hidrocloreto de la amina terciaria. A continuación se retira el disolvente en vacío. El producto de partida eventualmente aun existente se puede separar por destilación en capa delgada bajo vacío o por extracción con un disolvente apolar tal como ciclohexano.

Como producto de reacción se obtienen diisocianatodicetenos de fórmula



donde R significa un resto hidrocarburo alifático de cadena recta o ramificada con 3 - 10 átomos de carbono.

Al emplear los haluros de ácido isocianatocarboxílicos a utilizar con preferencia, donde entre el grupo cloruro del ácido y el grupo isocianato existe una separación de 4 átomos de carbono como mínimo, se forman los compuestos preferentes según la presente invención donde, entre los grupos isocianato y el grupo diceteno, hay en cada

caso una separación de 3 átomos de carbono como mínimo.

Naturalmente también es posible modificar el procedimiento de la presente invención en el sentido de emplear como productos de partida los haluros de ácido isocianatocarboxílicos de la fórmula general arriba mencionada donde el resto R contiene sustituyentes inertes tales como átomos de cloro o de bromo, restos alcoxi o cicloalquilo o donde el resto R esta interrumpido por heteroátomos tales como oxígeno o azufre. En principio también es posible el empleo de haluros de ácido isocianatocarboxílicos con una separación de solo 3 átomos de carbono entre el grupo isocianato y el grupo haluro de ácido, tal como por ejemplo, cloruro de ácido 4-isocianatobutírico, pero sin embargo es menos preferente.

Los nuevos compuestos de la presente invención son líquidos amarillentos, fácilmente móviles con una viscosidad de 40 a 100 cP a 20°C. Su terreno de aplicación principal es su empleo como componente isocianato en la obtención de materiales sintéticos de poliuretano.

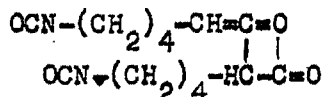
Ejemplo 1

En un matraz de tres cuellos, dotado de agitador, termómetro interior y refrigerador de reflujo, a través del cual pasa constantemente una debil corriente de nitrógeno seco, se introducen 177 g de cloruro de ácido 6-isocianatocaprónico recién destilado y 1500 cc de tolueno anhidro. A esta solución se gotean bajo fuerte agitación en el plazo de una hora 101 g de trietilamina. Mediante enfriamiento con agua fría se mantiene la temperatura en unos 20°C. La mezcla de reacción se tinte amarillo claro y entonces se forma un precipitado voluminoso. Después de haber terminado de gotear toda la trietilamina se sigue agitando durante otra hora

a temperatura ambiente y entonces se calienta durante 15 minutos a 60°C. Se enfría con agua de hielo a 50°C, el hidrocloreto de trietilamina se retira por succión y se lava dos veces, cada una con 200 cc de tolueno. El filtrado se concentra en vacío a la trompa de agua y los últimos restos de disolvente se returan por destilación de capa delgada a 110°C y 0,1 mm Hg. Se toenan 125 g (90 % de la teoría) del diisocianatodiecetenos, que como líquido claro, inodoro, teñido de amarillo rojizo tiene una viscosidad de 40 cP/20°C.

5

10



NCO* calculado: 45,3 % encontrado: 43,4 %
 Analisis: Calculado : C 60,4 % H 6,5 % N 10,1 %
 Encontrado: C 60,8 % H 6,75 % N 10,1 %

15

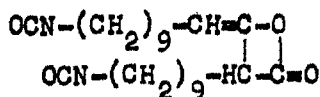
IR: 1720 y 1870 cm⁻¹ γ C=O
 2250 cm⁻¹ γ NCO

Ejemplo 2

20

Se procede como descrito en el ejemplo 1 y se hacen reaccionar 245,5 g de cloruro de ácido 11-isocianatoundecánico en 2000 cc de xileno con 101 g de trietilamina. Se obtienen 200 g (92 % de la teoría) de un líquido inodoro, ligeramente teñido de amarillento, móvil, de la viscosidad 37 cP/20°C.

25

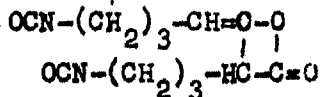


NCO* : Calculado: 30,1 % Encontrado: 28,7 %
 IR: 1723 y 1865 cm⁻¹ γ C=O
 2250 cm⁻¹ γ NCO

30

Ejemplo 3

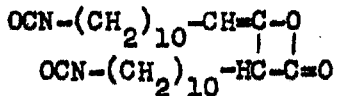
Como descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 45 g de cloruro de ácido 4-isocianatovaleriánico en 250 cc de tolueno con 28 g de trietilamina y se obtienen 32 g (91 % de la teoría) de un líquido rojizo de la viscosidad 95 cP/20°C que en el espectro infrarrojo muestra las bandas características para el grupo isocianato y diceteno.



NCO* : Calculado 50,3 % Encontrado: 48,2 %

Ejemplo 4

Análogo al ejemplo 1 se hacen reaccionar 56 g de cloruro de ácido 11-isocianatododecánico en 250 cc de tolueno con 22 g de trietilamina y se obtienen 46,3 g (96 % de la teoría) de un líquido amarillo claro, de la viscosidad 45 cP/20°C.



NCO* : Calculado : 27,6 % Encontrado: 26,9 %

* En la determinación del NCO por titración con dibutilamina/HCl reacciona también la agrupación diceteno. Los contenidos en NCO propiamente dicho ascienden por lo tanto aproximadamente a 2/3.

Ejemplo 5

Este ejemplo demuestra que los diisocianatodictenos de la presente invención reaccionan con la humedad del aire al películas elásticas. 10 g del diisocianatodicteno, obtenido según el ejemplo 1, se mezclan con 1 gota de solución de octoato de zinc y se vierte sobre una placa de vidrio. Después de 48 horas se ha formado una película -

clara, elástica, insoluble.

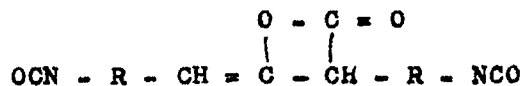
Ejemplo 6

5 50 g de una solución al 65 % de un poliéster-poliol ramificado, que contiene un 8 % de OH en xileno/acetato de etilglicol (1:1) se mezclan intensamente con 14,2 g del diisocianatodieteno obtenido según el empleo 1. Se cue-
10 lantan películas sobre una base de vidrio y se obtiene una laca elástica muy dura que es insoluble en los disolventes usuales.

NOTA .-

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
15 indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente, presentada en Alemania, bajo el número P 2442426.8, de
20 fecha de 5 de septiembre de 1.974, accogiéndose 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
25 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIISOCIANATODICETENOS, caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para la obtención de diisocianatodietenos, de fórmula



30 donde R significa un resto hidrocarburo alifático, de cadena recta o ramificada con 3 - 10 átomos de carbono, caracterizado porque se hacen reaccionar haluros de ácido isocianato

carboxílico, a -30 a +70°C, con un aceptor de ácido bajo condiciones disociadoras de hidrógeno halogenado.

2*.- Procedimiento para la obtención de diisocianatodietenos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 NOV. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MODET
p.p. Firmador: L. Goñi Fernández

