

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 994-Sp.

44 1323

Int. Cl.: C01D

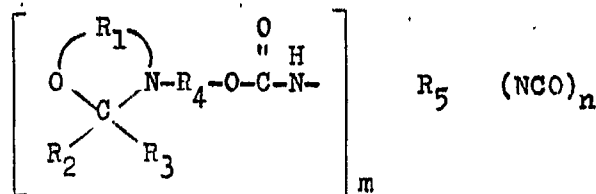
Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR URETANOS.-

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

El objeto de la presente invención son compuestos de fórmula

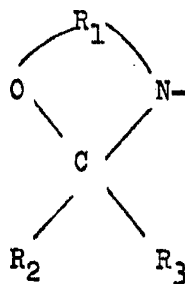


5.

- donde m significa un número entero de 1 - 6 y n representa un número entero de 0 - 4, R_1 significa un resto hidrocarburo alifático con 2 - 6 átomos de carbono, R_2 y R_3 significan restos iguales o diferentes y representan hidrógeno, restos hidrocarburo alifáticos con 1 a 4 átomos de carbono, restos hidrocarburo cicloalifáticos con 5 a 7 átomos de carbono o restos hidrocarburo aromáticos con 6 - 10 átomos de carbono, o bien junto con el átomo de carbono del anillo pueden formar un anillo hidrocarburo cicloalifático de 5 ó de 6 miembros,
5. R_4 significa un resto hidrocarburo alifático con 2 - 6 átomos de carbono, R_5 significa un resto tal y como se puede obtener de un poliisocianato orgánico (n+m)-valente por eliminación de los grupos isocianato.
- 10.

- El objeto de la presente invención es también un procedimiento para la obtención de uretanos que llevan grupos oxazolidina y en caso dado isocianato, caracterizado porque N-hidroxiálquil-oxazolidinas se hacen reaccionar con poliisocianatos orgánicos en una proporción de OH/NCO de 1:1 a 1:6.
- 15.

- Los compuestos, que llevan la agrupación característica:
- 20.

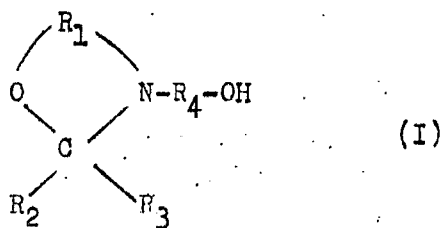


- y que a continuación se las denomina para mayor sencillez "oxazolidinas" muestran la interesante propiedad de ser transformables bajo los efectos del agua (humedad) hidrolítica-
- 30.

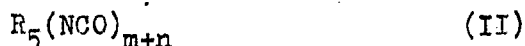
- mente en grupos hidroxilo y grupos amino secundarios, es decir, en derivados que llevan grupos $\text{HO-R}_1\text{-NH-}$. Tales oxazolidinas representan, por lo tanto, participantes en la reacción potenciales para poliisocianatos orgánicos. Las mezclas de tales oxazolidinas con poliisocianatos son, por lo tanto, sistemas endurecibles por agua. Según las enseñanzas de la publicación alemana DOS 2.018.233 se emplea este principio bajo utilización de determinados poliéster-oxazolidinas, cuya obtención, por lo demás, es objeto de las publicaciones alemanas DOS 1.952.091 y 1.952.092. Las poliéster-oxazolidinas de las publicaciones mencionadas tienen sin embargo ciertas desventajas con respecto al procedimiento para su obtención, así como también con respecto a las propiedades de los materiales sintéticos preparados según el principio mencionado. Su obtención se efectúa por una reacción de re-esterificación, que también en presencia de catalizadores se desarrolla lentamente y que, para evitar reacciones secundarias, se ha de realizar a temperaturas inferiores a 160°C . En los productos finales, que se presentan después de la abertura de anillo hidrolítica y de la ulterior reacción de poliadición de isocianato, se encuentran los grupos éster en forma invariada, de manera que también los productos finales endurecidos de la publicación alemana DOS 2.018.233 presentan la desventaja principal de todos los materiales sintéticos que llevan grupos éster, es decir, una reducida estabilidad a la hidrólisis.
- Estas desventajas se evitan mediante la presente invención. La obtención de los productos de la presente invención se efectúa en el procedimiento de la presente invención en una reacción lisa por una reacción de adición de isocianato entre N-hidroxiálquil-oxazolidinas y poliisocianatos orgá-

5. nicos. El hecho de que en esta reacción de poliadición, en caso dado efectuada en presencia de los catalizadores usuales para la reacción de poliadición de isocianato, no se formen productos secundarios resulta sorprendente, ya que tales dificultades hubiesen sido de esperar en principio, pues los compuestos que tienen unidades estructurales $-O-CH_2-N <$, como es sabido, tienen una destacada tendencia a reaccionar con isocianatos bajo reacciones de inserción y de disociación (R.Oda et al., Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ. 34, 224 - 34 (1956). C.A. 51, 6528 d).

10. En caso de que en el procedimiento de la presente invención se utilicen los poliisocianatos libres de grupos éster, a emplear con preferencia, se forman compuestos según la presente invención libres de grupos éster que, en comparación con los compuestos mencionados según el actual estado de la técnica, se destacan por una estabilidad a la hidrólisis sensiblemente aumentada, especialmente en la zona alcalina. Para la obtención de los compuestos de la presente invención se parte de las N-hidroxiálquíl-1,3-oxazolidinas de fórmula general:



25. que se hacen reaccionar con poliisocianatos de fórmula general:

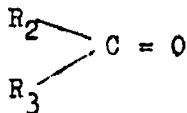


30. En estas fórmulas tienen m, n, R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ los significados indicados al principio. Preferentemente se

5. emplean en el procedimiento de la presente invención aquellas N-hidroxiálquiloaxazolidinas de fórmula (I) donde R_1 significa un resto hidrocarburo alifático con 2 - 3 átomos de carbono, R_2 y R_3 significan restos iguales o diferentes y representan hidrógeno o un resto hidrocarburo alifático con 1 - 4 átomos de carbono y R_4 significa un resto hidrocarburo alifático con 2 - 3 átomos de carbono. Al emplear estas N-hidroxiálquil-oxazolidinas preferentes se forman naturalmente los correspondientes compuestos de la presente invención, es decir, compuestos de la fórmula mencionada al principio, donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 tienen los significados preferentes mencionados en último lugar.

10. Las N-hidroxiálquil-oxazolidinas, a emplear en el procedimiento de la presente invención, se obtienen, según métodos conocidos por la literatura, condensándose una cetona o un aldehído bajo deshidratación ciclizante con una bis-(hidroxiálquil)-amina y retirando acetótrópicamente el agua de reacción, en la forma usual, mediante un agente de arrastre inerte o por el compuesto carbonilo empleado en exceso.

15. Como compuestos carbonilo



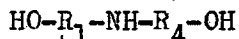
20. son especialmente adecuados los aldehídos y cetonas mencionados a continuación: formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiroaldehído, isobutiroaldehído, benzaldehído, tetrahidrobenzaldehído, acetona, metiletilcetona, metilpropilcetona, metilisopropilcetona, dietilcetona, metilbutilcetona, metilisobutilcetona, metil-terc.butil-cetona, diisobutilce-

25. 30.

tona, ciclopentanona y ciclohexanona. Compuestos de carbonilo, a emplear con preferencia, son en forma correspondiente a la definición anterior de los restos R_2 y R_3 preferentes el formaldehído, así como los aldehídos alifáticos o bien cetonas mencionados.

5.

Como bis-(hidroxialquil)-aminas



son especialmente adecuadas la bis-(2-hidroxi-etil)-amina y bis-(2-hidroxi-propil)-amina. En principio son igualmente

10.

adecuados, por ejemplo, la bis-(2-hidroxi-butil)-amina, bis-(2-hidroxi-hexil)-amina, bis-(3-hidroxi-hexil)-amina o N-(2-hidroxi-propil)-N-(6-hidroxi-hexil)-amina.

15.

Poliisocianatos (II) a emplear con preferencia en el procedimiento de la presente invención, son aquellos donde la suma de $m+n$ es 2 ó 3, es decir, los di- o triisocianatos en sí conocidos en la química de los poliuretanos. El resto R_5 en la fórmula (II) de arriba puede ser aquí tanto un resto hidrocarburo, especialmente un resto hidrocarburo alifático

20.

con 4 - 12 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 - 15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 - 15 átomos de carbono, como un resto hidrocarburo aralifático con 7 - 15 átomos de carbono, es decir, un resto tal y como se obtiene por eliminación de los grupos isocianato de un di- o triisocianato sencillo que, además

25.

de los grupos isocianato, presente solo restos hidrocarburo, así como también un resto tal y como se obtiene por eliminación de los grupos isocianato de un poliisocianato orgánico modificado. Tales poliisocianatos modificados, preferentemente los di- y triisocianatos, son los poliisocianatos que

30.

llevan grupos úrea, alofanato, biuret, isocianurato, carbodil-

- mida o ureatano, en si conocidos en la química de los poliuretanos. Además de los poliisocianatos (hidrocarburo-poliisocianatos) sencillos, mencionados al principio, se emplean en el procedimiento de la presente invención igual de bien los di- o triisocianatos que llevan grupos uretano, especialmente aquellos tal y como se obtienen por la reacción, en si conocida, de cantidades en exceso de los mencionados (hidrocarburo)-diisocianatos sencillos con los di- o trihidroxipoliéteres en si conocidos en la química de los poliuretanos con el peso molecular entre 400 y 10.000, preferentemente entre 1000 y 6.000. En principio naturalmente también es posible emplear monoisocianatos en el procedimiento de la presente invención. Aquí se forman los compuestos de la presente invención de la fórmula indicada al principio, donde n representa 0 y m representa 1.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Ejemplos de di- o bien triisocianatos adecuados a emplear con preferencia son: 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (publicación DAS 1.202.785), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilén-1,5-diisocianato, p-xililendiisocianato y trifenilmetan-4,4',4''-triisocianato. Además son adecuados los poliisocianatos que llevan grupos carbodiimida, tal y como se describen en la patente

5. alemana 1.092.007, los diisocianatos tal y como se describen en la patente US 3.492.330, los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describen en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.101.524, los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen, por ejemplo en las patentes alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como en las publicaciones alemanas DAS 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupo uretano, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la patente US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos úrea acilados, según la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394, en la patente británica 889.050 y en la patente francesa 7.017.514, los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 723.640, los poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 965.474 y 1.072.956, en la patente US 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Según la presente invención se pueden emplear también, como ya se ha señalado, para el procedimiento de la presente invención los prepolímeros de isocianato tal y como se obtienen por reacción de los diisocianatos mencionados con compuestos que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos y que tienen un peso molecular, por regla general, de 400 a 10000, según métodos
- 30.

5. conocidos por la literatura. Entre estos se encuentran, además de los compuestos que llevan grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos que llevan dos a ocho grupos hidroxilo, en especial aquellos del peso molecular 400 a 10.000, preferentemente 1000 a 6000, por ejemplo, los poliésteres, poliéteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos, poliesteramidas que llevan como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente, sin embargo 2 a 4 grupos hidroxilo.

10. Los poliéteres que llevan como mínimo dos, por regla general dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquellos de clase en sí conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epoclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, a componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, anilina, amoniaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención también entran en consideración los poliéteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemana DAS 1.176.358 y 1.064.938. Asimismo son adecuados los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilnitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273,

3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536).

5. De entre los poliéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según los co-componentes se trata en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, ésteramidas de politioéter.

10. Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenilmetilmetano, hexandiol y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

15. Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,3), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

20. Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos, polivalentes, saturados e insaturados, o bien de sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados, y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

25. También se pueden emplear según la presente invención los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o ureas, así como los polioles naturales, en caso dado

30.

modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído o también con resinas de úrea-formaldehído.

5. Para fines especiales, en los cuales no tenga importancia la estabilidad a los alcalis, se pueden sintetizar los prepolímeros de isocianato también a base de poliéster.

10. Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencionados:
- 15.
- 20.

25. ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bisglicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración,
30. por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3),

butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexanbiol-(1,6), octandioli-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano), 2-metil-1,3-propandioli, glicerina, trimetilol-propano, hexantrioli-(1,2,6), butantrioli-(1,2,4), trimetilole-tano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido meti-lico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilengli-col, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo, *E*-caprolactona o ácidos hidroxicarbo-xílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicaproico..

Representantes de estos compuestos, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo en High Poly-mers, Vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", edi-tado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1.962, páginas 32-42 y páginas 44-54 y tomo II, 1964, páginas 5-6 y 198 a 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Mün-chen, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

Los productos reivindicados según la presente inven-ción se obtienen por adición de las N-hidroxiálquil-1,3-oxa-zolidinas a isocianatos, pudiéndose variar la proporción esto-quiométrica de los componentes de partida, según la aplica-ción, dentro de amplios límites. La proporción estequiométrica entre los grupos OH de los derivados de oxazolidina y los grupos NCO puede encontrarse en los preparados entre 4:1 a 1:20. En la zona de 4:1 a 1:1 se reaccionan todos los res-tos isocianato existentes y el oxazolidinalcanol, eventual-mente existente en exceso, se puede retirar o bien sirve como

diluyente reactivo. En las proporciones que son inferiores a 1 se hace reaccionar estadísticamente solo una parte de los grupos NCO. Las proporciones estequiométricas preferentes se encuentran entre 1:1 a 1:6, especialmente entre 1:1 y 1:3.

5. Los valores numerales para m y n en la fórmula indicada al principio para los compuestos de la presente invención dependen naturalmente de la proporción de equivalencia entre OH/NCO seleccionada, mientras la suma n+m corresponde a la funcionalidad del poliisocianato empleado. Así se forman por ejemplo,
10. en la reacción de 1 mol de monoisocianato con 1 mol de hidroxialquioxazolidina compuestos según la presente invención con m = 1 y n = 0; en la reacción de 1 mol de hidroxialquioxazolidina con 1 mol de trisocianato se forman compuestos según la presente invención con m = 1 y n = 2; en la reacción
15. de 2 moles de hidroxialquioxazolidina con 1 mol de diisocianato se forman correspondientes compuestos según la presente invención con m = 2 y n = 0.

20. En la realización del procedimiento de la presente invención se puede fundamentalmente presentar el componente isocianato y dosificar el oxazolidinalcohol. Una inversión de la secuencia es sin embargo posible con una proporción $\text{OH/NCO} \geq 1$. En caso necesario se puede diluir el derivado de oxazolidina y/o el isocianato por un disolvente inerte adecuado para, por ejemplo, adaptar la viscosidad a las exigencias de la técnica de aplicación. La adición misma se efectúa a temperaturas entre 10 y 120°C, preferentemente sin embargo a temperaturas entre 15 y 80°C.
- 25.

30. El desarrollo de la reacción se sigue en práctica por espectroscopia infrarrojo. Una titración del valor NCO, tal y como se describe por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden

der organischen Chemie, tomo II, 4ª edición, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953, en la página 557, es perturbada por el anillo oxazolidínico.

5. Según la presente invención se emplean frecuentemente catalizadores de clase conocida, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano.

10. Según la presente invención se pueden emplear también como catalizadores los compuestos orgánicos de metal, especialmente los compuestos orgánicos de estaño.

15. Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente en consideración las sales de estaño-(II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño-(II), octoato de estaño-(II), etilhexoato de estaño-(II) y laurato de estaño-(II) y las sales dialquílicas de estaño de ácidos carboxílicos, por ejemplo, diacetato dibutilestánnico, dialauratodibutilestánnico, maleato dibutilestánnico y diacetato dioctilestánnico.

20. Otros representantes de catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.

25. Los catalizadores se emplean por regla general en una cantidad entre un 0,001 y un 10 % en peso, referido a la cantidad total de los reactantes.

30. Los catalizadores mencionados tienen la ventaja de que no molestan en la ulterior aplicación de los oxazolidinuretanos, así obtenidos, en el procedimiento de poliadición

- de isocianato y que, por lo tanto, no necesitan ser retirados ni eliminados. Por el contrario, los catalizadores empleados actúan como aceleradores, también en las siguientes reacciones. Los compuestos de la presente invención representan valiosos participantes en la reacción bloqueadores para el procedimiento de poliadicción de isocianato, que solo actúan en presencia de humedad y después de la disociación hidrolítica del anillo. Los compuestos de la presente invención que aún contienen grupos isocianato libres ($n = 1$ ó 2) reaccionan bajo los efectos de la humedad del aire, sin la adición de ulterior isocianato, a productos de poliadicción de alto peso molecular. Estos compuestos mencionados en último lugar se pueden transformar también con ulteriores compuestos poli-hidroxílicos por una reacción de adición de NCH/OH en participantes de la reacción potenciales de mayor funcionalidad para los poliisocianatos. Así se forma, por ejemplo, por reacción de 3 moles de un compuesto según la presente invención con $m = 1$ y $n = 1$ con un mol de un triol, un derivado que contiene 3 anillos de oxazolidina y que, después de la disociación hidrolítica de los anillos de oxazolidina, representa un reactante hexafuncional en el sentido de la reacción de poliadicción de isocianato para los poliisocianatos.

Ejemplo 1

25. N-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etoxicarbonil-bencilamina.

30. A 159 g (1 mol) de 2-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etanol se gotean lentamente, bajo fuerte agitación, 133 g (1 mol) de bencilisocianato y enfriando se mantiene la temperatura entre 20 y 25°C. Se obtiene un producto casi incoloro con una viscosidad de 460 cP (25°C). El producto no

presenta ninguna banda de NCO en el espectro infrarrojo, pero en cambio las bandas de uretano a esperar (1700 cm^{-1} , 1540 cm^{-1}).

Ejemplo 2

5. N-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etoxicarbonil-estearilamina.

A 159 g (1 mol) de 2-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etanol y 0,1 g de octoato de Sn(II) se agregan bajo agitación, a temperatura ambiente, lentamente 295 g de una mezcla de hexadecil- y octadecil-isocianato (estearilisocianato industrial 14,8 % de NCO). Terminada la adición se sigue agitando aún durante otras 5 horas a unos 50°C . El producto solidifica después de algún tiempo a una masa cerosa que funde claramente entre 65 y 70°C .

Ejemplo 3

15. N,N'-bis-[(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etoxi-carbonil]-1,6-diaminohexano.

20. Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 159 g (1 mol) de 2-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etanol en presencia de 0,1 g de octoato de Sn(II) con 84 g (0,5 moles) de hexametilendiisocianato a 40°C . Terminada la adición del isocianato se sigue agitando aún durante 8 horas. Después de 3 días ha alcanzado el producto una viscosidad de unos 15000 cP (20°C).

Ejemplo 4

25. N,N'-bis-[(1,3-oxazolidin-3-il)-etoxicarbonil]-1,6-diaminohexano.

30. Según el método descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 117 g (1 mol) de 2-(1,3-oxazolidin-3-il)-etanol con 84 g (0,5 moles) de hexametilendiisocianato en 20 g de xileno. La reacción misma se cataliza mediante la adición de

0,05 g de octoato de Sn(II) y primeramente se realiza a 30°C, después a 50°C. El producto, aproximadamente al 90 %, es sólido a temperatura ambiente, pero a 50° es un líquido colable.

5.

Ejemplo 5

N,N'-bis-[(2-isopropil-5-metil-oxazolidin-3-il)-propoxi-carbonil]-1,6-diaminohexano.

10.

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 187 g (1 mol) de 3-(2-isopropil-5-metil-1,3-oxazolidin-3-il)-propanol-(2) en presencia de 0,2 g de dilaurato de Sn(II) dibutílico con 84 g (0,5 moles) de hexametilendiisocianato a 40-50°C y se sigue agitando durante 6 horas. La bisoxazolidina representa un producto viscoso, incoloro, que tiene a 50° una viscosidad de 4420 cP.

15.

Ejemplo 6

N,N'-bis[(2-isopropil-oxazolidin-3-il)-etoxicarbonil]-2,4-toluidiamina.

20.

Según el procedimiento indicado en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 159 g (1 mol) de 2-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etanol a temperaturas alrededor de 30°C con 87 g (0,5 moles) de toluidendiisocianato-(2,4). La reacción es ligeramente exotérmica. El producto representa un líquido amarillento, altamente viscoso, que se puede colar a 60°C.

25.

Ejemplo 7

N-[(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3il)-etoxicarbonil]-1-amino-6-isocianatohexano.

30.

A 672 g (4 moles) de hexametilendiisocianato, mezclado con 0,02 g de octoato de Sn(II), se le agregan bajo fuerte agitación lentamente 159 g (1 mol) de 2-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etanol. Después de 18 horas a tempera-

5. tura ambiente se pasa el preparado dos a cuatro veces a través de un evaporador de capa delgada a 160-170° y 0,1 Torr. Se obtiene el N-[(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etoxicarbonil]-1-amino-6-isocianato hexano como producto amarillo que contiene como máximo un 0,4 % de hexametilendiisocianato (5500 cP a 25°C).

Ejemplo 8

N,N'-bis-[(2-isopropil-5-metil-1,3-oxazolidin-3-il)-isopropoxicarbonil]-1-aminometil-5-amino-1,3,3-trimetilciclohexano.

10. Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se agrega a 374 g (2 moles) de 3-(2-isopropil-5-metil-1,3-oxazolidin-3-il)-propanol-(2) en presencia de 0,5 g de octoato de Sn(II), lentamente 222 g (1 mol) de 1-isocianatometil-5-isocianato-1,3,3-trimetil-ciclohexano. Terminada la reacción
15. ligeramente exotérmica se calienta aún durante otras 20 horas a 40 - 50°C. En la fase final de la reacción se diluye con 31 g de xileno y se obtiene así una solución incolora al 90 % con una viscosidad de 5360 a 50°C.

Ejemplo 9

20. Se presentan 222 g (1 mol) de 1-isocianatometil-5-isocianato-1,3,3-trimetil-ciclohexano con 0,1 g de octoato de Sn(II) y bajo agitación se agregan lentamente 159 g (1 mol) de 2-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etanol. A continuación se agita aún durante 6 horas a 40°C. Se obtiene así
25. una mezcla de oxazolidinuretano, oxazolidinuretanoisocianato y diisocianato de partida. La mezcla de reacción se puede colar a 40°C.

Ejemplo 10

30. Se procede como indicado bajo 9, pero como componentes de reacción se emplean 168 g (1 mol) de hexametilendiiso-

cianato y 159 g (1 mol) de 2-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etanol. Se obtiene una mezcla de reacción conteniendo grupos NCO y anillos de oxazolidina con una viscosidad de 1000 cP (25°).

5.

Ejemplo 11

A 255 g (1 mol de NCO) de una solución al 75 % en acetato de etilglicol/xileno (1:1), de un biuret poliisocianato polifuncional, obtenido según la patente alemana 1.101.394, por biuretización con agua de hexametilendiisocianato y ulterior eliminación del hexametilendiisocianato libre sin reaccionar, con un contenido en NCO de un 16,5 %, se gotean bajo adición de 0,1 g de octoato de Sn(II) lentamente 106 g (0,66 moles) de 2-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il) y a continuación se agita durante 4 horas a 35 - 40°. Después de un día a temperatura ambiente se obtiene una mezcla de reacción altamente viscosa que, sin embargo, es colable a 50°.

10.

15.

Ejemplo 12

Se procede como indicado bajo 11, solo que la cantidad del 2-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etanol se reduce a 53 g (0,33 moles). El producto tiene, después de 12 horas una viscosidad de 1250 cP a 25°C.

20.

Ejemplo 13

Se procede como indicado bajo 11, solo que se emplean 159 g (1 mol) de 2-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etanol. El producto de reacción es sólido a temperatura ambiente, pero a unos 70°C se puede colar.

25.

Ejemplo 14

A 600 g (0,2 moles) de un prepolímero de isocianato con un contenido en NCO de un 3,5 % en peso, obtenido por reacción de 2,4-diisocianatotolueno con un poliéter obtenido

30.

5. por propoxilación de una mezcla equimolar de trimetilolpropano y 1,2-propandiol, se gotean lentamente 79 g (0,5 moles) de 2-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etanol. A continuación se calienta durante 6 horas a 50°. El producto final libre de NCO tiene una viscosidad de unos 3600 cP (25°).

Ejemplo 15

10. Se procede como indicado bajo 14, solo que como componente oxazolidina se emplean 58 g (0,5 moles) de 2-(1,3-oxazolidin-3-il)-etanol. Terminada la adición se diluye con 140 g de tolueno y se sigue agitando aún durante 10 horas. Se obtiene una solución casi incolora con una viscosidad de 17800 cP (25°C).

Ejemplo 16

15. 1500 g (0,5 moles) del prepolímero de isocianato del ejemplo 14 se diluye con 72 g de xileno y a temperatura ambiente se gotean 26,5 g (0,16 moles) de 2-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etanol. La solución aproximadamente al 90 % del oxazolidinisocianato de alto peso molecular tiene a 25° una viscosidad de 3330 cP.

20. Ejemplo 17

25. 1500 g (0,5 moles) del prepolímero de isocianato del ejemplo 14 se diluye con 142 g de tolueno y a temperatura ambiente se agregan lentamente 39,5 g (0,25 moles) de 2-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etanol. La solución aproximadamente al 80 % del oxazolidinoisocianato de alto peso molecular tiene a 25°C una viscosidad de 1230 cP.

Ejemplo 18

30. A 570 g (0,5 moles de NCO) de un prepolímero de isocianato, que se obtuvo por reacción de 4 partes en peso de un poliéter lineal, que a su vez se obtuvo por propoxi-

5. lación de propilenglicol y tiene el índice OH 56, y 1 parte en peso de 1-isocianatometil-5-isocianato-1,3,3-trimetilciclohexano, se agregan a 20° lentamente 80 g (0,5 moles) de 2-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etanol y después de 2 horas se diluye con 70 g de tolueno. La solución aproximadamente al 90 % tiene a 25°C una viscosidad de 690 cP.

Ejemplo 19

10. 570 g (0,5 moles de NCO) del prepolímero empleado en el ejemplo 18 se mezclan con 0,2 g de octoato de Sn(II) y a temperatura ambiente se agregan lentamente 58,5 g (0,5 moles) de 2-(1,3-oxazolidin-3-il)-etanol. Después de 2 horas se diluye con 157 g de tolueno a un 80 %. La viscosidad de la solución a 25°C asciende a 2200 cP.

Ejemplo 20

15. 570 g (0,5 moles de NCO) del prepolímero empleado en el ejemplo 18 se mezclan lentamente con 19,3 g (0,16 moles) de 2-(1,3-oxazolidin-3-il)-etanol y se sigue agitando durante 3 horas. A continuación se diluye con 63 g de tolueno. La solución del oxazolidin-isocianato de alto peso molecular tiene a 25°C una viscosidad de 4420 cP.

Ejemplo 21

25. A 400 g de un dihidroxipoliéster, obtenido por reacción de ácido adípico con cantidades en exceso de etilenglicol, que tiene un peso molecular medio de 2000, se le agregan a 60°C 70 g de toluileno-2,4-diisocianato. Terminada la reacción tiene el prepolímero así obtenido un contenido en NCO de un 4,5 %. A 60°C se gotea lentamente una mezcla de 32 g (0,2 moles) de 2-(2-isopropil-1,3-oxazolidino-3-il)-etanol y 85 g de xileno. El oxazolidini-socianato de alto peso molecular es sólido a temperatura ambiente, pero se pue-
- 30.

de colar a unos 80°C.

Ejemplo 22

5. 200 g del hidroxipoliéster lineal empleado en el ejemplo 21 se mezcla con 0,1 g de octoato de Sn(II) y a 60-70°C se agregan lentamente 33,4 g (0,15 moles) de 1-isocianatometil-5-isocianato-1,3,3-trimetil-ciclohexano. Después de 18 horas a temperatura ambiente se gotea a 90 - 100° una solución de 8 g (0,05 moles) de 2-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etanol en 60 g de xileno.

10. La solución aproximadamente al 90 % del oxazolidin-isocianato de alto peso molecular se vuelve sólida a temperatura ambiente, pero es colable a unos 70°C.

Ejemplo 23

15. A 148 g (1 mol) de grupos hidroxilo) de un poliéster ramificado, que se obtuvo por propoxilación de trimetilolpropano y que muestra un contenido en hidroxilo de un 12 % en peso, se gotea bajo adición de 0,1 g de octoato de Sn(II) a temperatura ambiente lentamente a 32,7 g (0,1 moles) del oxazolidin-isocianato obtenido según el ejemplo 7.

20. Después de 2 días tiene el compuesto oxazolidinpolihidroxílico, así obtenido, una viscosidad de 2000 cP (25°C).

Ejemplo 24

25. Se procede como indicado en el ejemplo 23, solo que se aumenta la cantidad del oxazolidinisocianato a 163 g (0,5 moles). Después de 2 días tiene el compuesto de oxazolidinhidroxilo polifuncional, así obtenido, una viscosidad de 27500 cP (25°C).

Ejemplo 25

30. 163 g (0,5 moles de grupos hidroxilo) de una solución al 65 % en acetato de etilenglicolxileno (1:1) de un

- poliéster ramificado con un contenido en grupos hidroxilo de un 8 % en peso, obtenido por esterificación de 1 mol de anhídrido de ácido ftálico, 2 moles de anhídrido de ácido hexahidroftálico y 1 mol de anhídrido de ácido maléico con 3,45 moles de trimetilolpropano, se mezcla con 0,05 g de octoato de Sn(II) y se gotea lentamente a 82 g (0,25 moles) del oxazolidinisocianato, obtenido según el ejemplo 7, disuelto en 44 g de acetato de etilenglicol/xileno 1:1. Se obtiene una solución al 55 %, viscosa, de un poliéster conteniendo grupos hidroxilo y anillos de oxazolidina (viscosidad a 50°C: 8700 cP).
- 5.
- 10.

Ejemplo 26

- Se procede como descrito en el ejemplo 25, pero se emplean 163 g (0,5 moles) del oxazolidinisocianato obtenido según el ejemplo 7, disueltos en 600 g de acetato de etilenglicol/xileno (1:1). Después de 2 días tiene la solución al 30 % del polioxazolidinuretano una viscosidad de 100 cP (25°C).
- 15.

Ejemplo 27

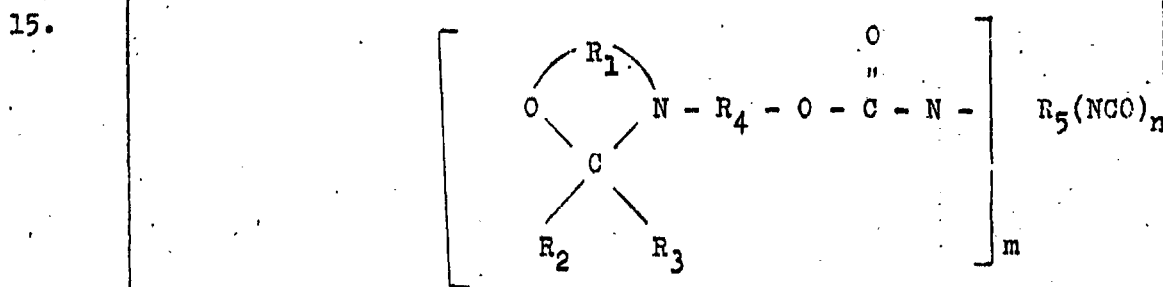
- A 200 g del poliéster del ejemplo 21 se le agregan a 60-70°C 0,1 g de octoato de Sn(II) y a esta temperatura se gotean lentamente 33,3 g (0,15 moles) de 1-isocianatometil-5-isocianato-1,3,3-trimetil-ciclohexano y se sigue agitando durante 4 horas a esta temperatura. A continuación se agregan 8 g (0,05 moles) de 2-(2-isopropil-1,3-oxazolidin-3-il)-etanol en 60 cc de xileno y se sigue agitando durante otras 2 horas. El oxazolidinisocianato, así obtenido, endurece al aire también en capas de 8 mm de espesor, a temperatura ambiente, a un material sintético (88° Shore A).
- 20.
- 25.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse
- 30.

5. constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 28 de Septiembre de 1.974, bajo el número P 24 46 438.8; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR URETANOS; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1.- Procedimiento para preparar uretanos, conteniendo grupos oxazolidina y opcionalmente grupos isocianato, de fórmula:



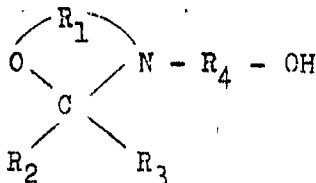
20. donde m representa un número entero de 1 - 6 y n representa un número entero de 0 - 4, R₁ significa un resto hidrocarburo alifático con 2 - 6 átomos de carbono, R₂ y R₃ significan restos iguales o diferentes y representan hidrógeno, restos de hidrocarburo alifático con 1 a 4 átomos de carbono, restos hidrocarburo cicloalifáticos con 5 - 7 átomos de carbono o restos hidrocarburo aromáticos con 6 - 10 átomos de carbono, o bien junto con el átomo de carbono de anillo pueden formar un anillo hidrocarburo cicloalifático de 5 ó de 6 miembros, R₄

25.

30.

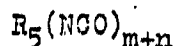
significa un resto hidrocarburo alifático con 2 - 6 átomos de carbono, R_5 significa un resto que se puede obtener por eliminación de los grupos isocianato de un poliisocianato orgánico (n+m)-valente; caracterizado porque se hacen reaccionar N-hidroxiálquil-1,3-oxazolidinas de fórmula:

5.



10.

en la que R_1 a R_4 se definen como anteriormente, con poliisocianatos orgánicos de fórmula:



en la que R_5 , m y n se definen como anteriormente, en una relación OH/NCO de 4:1 a 1:20.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar N-hidroxiálquil-1,3-oxazolidinas con di- o tri-isocianatos, en una relación OH/NCO de 1:1 a 1:6.

20.

3.- Procedimiento para preparar uretanos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 FEB. 1976

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

GOMEZ ACEDO Y MODEI

p. p. Firmador L. Gaceta Firmador

25.