

443170

3
PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 16.149
=====

Cl. CI: CO8G

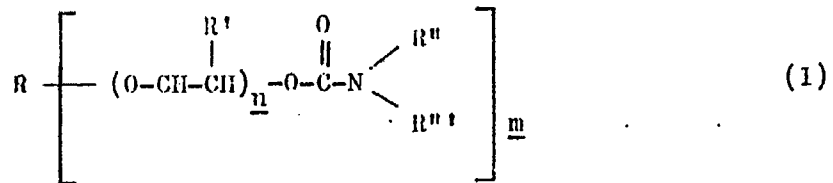
Memoria Descriptiva

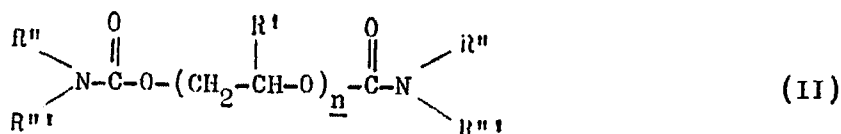
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ÓXIDOS POLIALQUILÉNICOS CON GRUPOS FINALES URETANO

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

Los óxidos polialquilénicos con grupos finales uretano de las fórmulas generales I y II





donde R significa restos orgánicos m-funcionales, por ejemplo, grupos arilo o alcarilo, R' significa un átomo de hidrógeno ó un grupo alquilo con 1 - 4 átomos de carbono, R'' y R''' independientes entre si significan grupos alquilo con 1 - 20 átomos de carbono o grupos arilo, m represente un número de 1 - 6 y n representa un número entre 7 y 60, le dan a las poliamidas alifáticas buenas propiedades antiestáticas.

Tales óxidos de polialquileno con grupos finales uretano se obtenian hasta ahora de óxidos polialquilénicos con grupos hidroxilo bien, por vía a través de los ésteres clorocarbónicos, por reacción con aminas secundarias correspondientes ó por reacción con cloruros de ácido N,N-dialquilcarbamídico ó bien cloruros de ácido N-alquil-N-aril-carbamídico en presencia de bases.

En la obtención a través de los ésteres de ácidos clorocarbónicos se hacen reaccionar los óxidos polialquilénicos con grupos hidroxilo libres primeramente con fosgeno para la formación del éster del ácido clorocarbónico. A continuación se hace reaccionar entonces a 50 - 100°C el éster del ácido clorocarbónico con una amina secundaria, empleándose como aceptor de ácido bien amina en exceso o lejía sódica acuosa. Lo desventajoso en la reacción en presencia de amina en exceso es que se obtienen mucho hidrocioruro de amina que al separar retiene grandes cantidades de producto. En este modo de trabajo se ha de trabajar por lo tanto preferentemente en disolventes (tolueno) que a continuación se ha

de retirar de nuevo mediante destilaciones costosas (capas delgadas). Al emplear lejía sódica como aceptor de ácido se ha de trabajar asimismo en presencia de disolventes (tolueno), ya que el agua se ha de retirar por destilación aceotrópica y la sal común que se forma por filtración. También aquí se ha de efectuar a continuación una costosa destilación del disolvente.

En la reacción de los óxidos polialquilénicos con grupos hidroxilo libres mediante cloruros de ácido N,N-dialquilcarbámicos en presencia de bases se presentan en principio las mismas dificultades. Al emplear aminas (triethylamina) se han de separar por filtración grandes cantidades de hidrocioruro de amina. Al emplear lejía sódica acuosa se ha de separar agua y sal común. Adicionalmente se presenta en este caso además la dificultad de que la reacción del cloruro del ácido carbámico con el poliéster se desarrolla muy lentamente, ya que la reacción solo se puede realizar a temperatura ambiente sin que se presenten reacciones secundarias esenciales. A temperaturas más altas, por ejemplo, 50°C, se saponifica por el agua ya una parte del cloruro de ácido carbámico y con la amina libre formada reacciona ulterior cloruro de ácido carbámico a úreas. Así se observaron, por ejemplo, empleando cloruro de ácido N,N-dimetilcarbámico en la reacción en presencia de lejía sódica acuosa, a 50°C, considerables cantidades de tetrametilúrea. Debido al alto punto de ebullición estos productos secundarios eran muy difíciles de retirar de los productos de reacción. La reacción de los polialquilenéteres que contienen grupos hidroxilo con los cloruros de ácido carbámicos se puede realizar también preparando los alcoholatos de los poliéteres que contienen grupos

hidroxilo con sodio metálico o con metilato sódico y después la reacción con los cloruros de ácido carbamídico. Lo desventajoso en este procedimiento es, por una parte, que la sal comun se obtiene en forma finamente cristalina y es muy difícil de filtrar. En la catálisis con metal sódico es por otra parte desventajoso que el sodio se disuelva muy lentamente en los poliésteres y que se presenten fácilmente fuertes coloraciones. En la catálisis con metilato sódico la formación de alcoholato con los poliésteres es en la mayoría de los casos incompleta, de manera que la formación de uretano se logra solo en un 50 - 60 %.

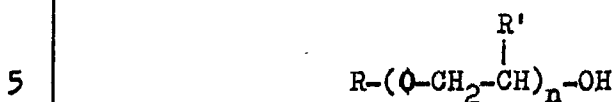
Se ha descubierto ahora que la obtención de óxidos polialquilénicos con grupos uretano a partir de óxidos polialquilénicos, que contienen grupos hidroxilo, y cloruros de ácido N,N-dialquilcarbamídicos ó cloruros de ácido N-alquil-N-aril-carbamídico se logra muy sencillamente y sin las dificultades arriba descritas si los óxidos polialquilénicos que contienen grupos hidroxilo se hacen reaccionar con los cloruros de ácido carbamídico bajo ausencia de disolventes y en presencia de aceptores de ácido, en fusión.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de óxidos polialquilénicos con grupos finales uretano, mediante reacción de óxidos polialquilénicos, que llevan grupos hidroxilo, con cloruros de ácido N,N-dialquil- ó N-alquil-N-aril-carbamídicos, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas entre 100 y 180°C, preferentemente entre 130 y 160°C, bajo ausencia de disolventes y en ausencia de aceptores de ácido.

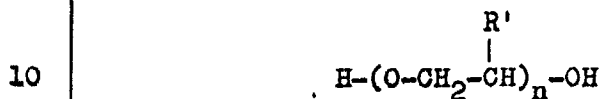
Como cloruro de ácido N,N-dialquil-carbamídico se emplea preferentemente el cloruro del ácido N,N-dime-

tilcarbamídico.

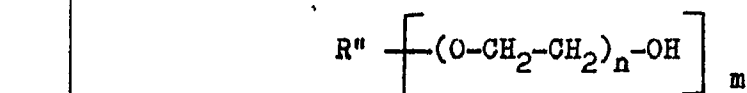
Como óxidos polialquilénicos entran preferentemente en consideración aquellos de la fórmula estructural general



donde R significa un grupo alquilo con 1 - 20 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alcarilo o un grupo aralquilo, R' significa un átomo de hidrógeno ó un grupo alquilo con 1 - 4 átomos de carbono y n representa un número entre 7 y 60, ó



donde R' significa un átomo de hidrógeno ó un grupo alquilo con 1 - 4 átomos de carbono y n representa un número entre 10 y 100, ó



donde R'' significa un resto orgánico m-funcional, n representa un número de 10 - 100 y m un número de como mínimo 2.

20 En el procedimiento se emplea el cloruro del ácido carbamídico en cantidades equivalentes o en un exceso de como máximo 10 moles-%. El ácido clorhídrico que se forma en la reacción se retira ampliamente del recipiente de reacción mediante una ligera corriente de nitrógeno; los contenidos residuales se pueden retirar mediante breve evacuación una vez terminada la reacción. La reacción ha terminado a 140-

150°C después de 1 1/2 a 2 horas.

El procedimiento se explica con más detalle en los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

5 1150 g (1 mol) de alcohol estearílico 20 ve-
ves etoxilado se calientan a 120°C y a esta temperatura se
deshidrata en vacío durante 2 horas. Después se agregan 105,5
10 g (1 mol) de cloruro de ácido dimetilcarbamídico y la mezcla
de reacción se agita bajo una ligera corriente de nitrógeno
durante 1 1/2 horas a 150°C. A continuación se calienta du-
rante media hora en vacío a la trompa de agua y después du-
rante otra media hora a 130°C en alto vacío. Se separan así
por destilación unos 1,9 g (1,8 %) de cloruro de ácido carba-
15 mídico sin reaccionar. Reducidas cantidades (unos 10 g) de
hidrocloruro de dimetilamina se separa por succión en un fil-
tro de vacío calentado. Se aislan 1190 g (97 %) de producto
que solidifica al enfriar. P.f.: 35 - 37°C.

Análisis: Calculado: N 1,16 %

Hallado: N 1,06 %

20 Las comprobaciones por IR y RMN demuestran claramente la pre-
sencia de la agrupación uretano, mientras las bandas de las
funciones OH prácticamente han desaparecido en su totalidad.
Los cromatogramas de gel demostraron que la distribución del
peso molecular no varía esencialmente en la reacción. Un au-
25 mente solo ligero de la proporción de bajo peso molecular de-
muestra que la disociación de éster por el ácido clorhídrico
es reducida bajo las condiciones de la reacción.

Ejemplo 2

1170 g de una mezcla de alcohol 18 veces etoxilada, que se compone en unas 40 partes de alcohol laurílico, en unas 30 partes de alcohol miristínico, en unas 20 partes de alcohol palmitínico y en unas 10 partes de alcohol estearínico, se calientan, después de deshidratar a 120°C con 110 g de cloruro de ácido dimetilcarbamídico (unos 5 moles-% de exceso) durante 2 horas bajo N₂ a 140°C. A continuación se aplica a 130°C, como descrito bajo el ejemplo 1 durante 1/2 hora vacío a la trompa de agua y durante 1/2 hora alto vacío. Se separan por destilación unos 9 g de componentes volátiles que, en su mayor parte, se componen de cloruro de ácido dimetilcarbamídico. Después de separar por succión a través de un filtro de vacío calentado se obtienen 1210 g de producto que solidifican al enfriar. P.f.: 32 -34°C.

Los espectros IR y RMN demuestran también aquí la presencia de grupos uretano.

Análisis: Calculado: N 1,22 %

Hallado: N 1,12 %,

Ejemplo 3 (Ensayo técnico)

En una caldera de esmalte de 50 litros de capacidad se agitan 43,6 kg (unos 40 moles) de la mezcla de alcohol 20 veces etoxilada también empleada en el ejemplo 2, durante 1 hora a 100 - 110°C de temperatura interior en vacío a la trompa de agua. Después se ventila con N₂ y a continuación se agregan 4515 g (42 moles) de cloruro de ácido dimetilcarbamídico. Bajo una ligera corriente de nitrógeno se calienta durante 2 horas, bajo agitación, a 140°C. A continuación se evacua durante una hora con un succionador de chorro

de vapor (5 - 10 mm) y después durante 1/2 con una bomba de aceite (2 - 5 mm) y se sigue agitando. Se filtra a través de un filtro de presión lentular previamente calentado.

Rendimiento: 46 kg = 99 % de la teoría.

5 P.f.: 32 - 34°C

Análisis: Calculado: N 1,22 %

Hallado: N 1,1 %

Ejemplo 4

10 1083 g (0,5 moles) de óxido polietilénico del peso molecular 2166 se deshidratan a 120°C en vacío. Después se agregan 113 g (1,05 moles) de cloruro de ácido dimetilcarbamídico y bajo nitrógeno se calienta durante 2 horas a 140°C. A continuación se sigue agitando durante 1/2 hora a 140° bajo vacío a la trompa de agua y después durante 1/2 hora bajo vacío de la bomba de aceite. Se obtienen 2 g de destilado.

15 A través de un filtro de vacío calentado se separa por succión (12 g de hidrocloreuro de dimetilamina).

Rendimiento: 1124 g = 97 % de la teoría

Análisis: Calculado: N 1,21 %

20 Hallado: N 1,08 %

N O T A

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

25 no alteren su principio fundamental.

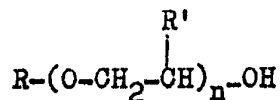
También se hace constar que el invento corres-

ponde a una solicitud de patente presentada en la "epública
Federal Alemana con fecha 4 de diciembre de 1974 nº P 24 57
233.6, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conce-
den los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que cons-
5 tituya la esencia del referido invento y por lo que se soli-
cita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIE-
TO PARA LA OBTENCION DE OXIDOS POLIALQUILENICOS CON GRUPOS
FINALES URETANO, caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento para la obtención de óxidos po-
10 lialquilénicos con grupos finales uretano mediante reacción
de óxidos polialquilénicos que llevan grupos hidroxilo
con cloruros de ácido N,N-dialquil- ó N-alquil-N-arilcarbami-
dicos, caracterizado porque la reacción se efectua a tempera-
turas entre 100 y 180°C en ausencia de disolventes y en su-
15 sencia de aceptores de ácido.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
20 rizado porque como cloruro de ácido N,N-dialquilcarbámico
se emplea el cloruro del ácido N,N-dimetilcarbámico.

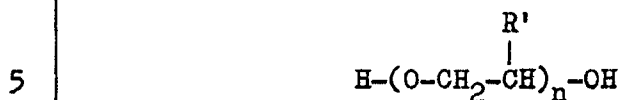
3. Procedimiento según la reivindicación 1 y 2,
20 caracterizado porque como óxido polialquilénico que lleva
grupos hidroxilo se emplea un polimero de la estructura



donde R significa un grupo alquilo con 1 - 20 átomos de car-
bono, un grupo arilo, un grupo alcarilo ó un grupo aralquilo,
25 R' significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 -

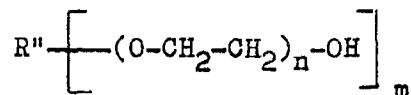
4 átomos de carbono y n representa un número entre 7 y 60.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 y 2 caracterizado porque como óxido polialquilénico que lleva grupos hidroxilo se emplea un polímero de la estructura



donde R' significa un átomo de hidrógeno ó un grupo alquilo con 1 - 4 átomos de carbono y n representa un número entre 10 y 100.

10 5. Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque como óxido polialquilénico que lleva grupos hidroxilo se emplea un polímero de la estructura



donde R'' significa un resto orgánico m-funcional, n representa un número de 10 a 100 y m un número de como mínimo 2.

15 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción del óxido polialquilénico con el cloruro de ácido carbámico se efectúa durante 1-2 horas a 140 - 150°C.

20 7. Procedimiento para la obtención de óxidos polialquilénicos con grupos finales uretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid

- 3 DIC. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MEDER
P. p. Firmador L. Gesta Ferchades

