



ESPAÑA

(10) ES (11) (12)

| | |
|-----------------------|------------|
| NUMERO | 443.399 |
| FECHA DE PRESENTACION | 11.12.1975 |

(13) AI

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|--|--------------------------|--------------------------|
| (14) PRIORIDADES (a) NUMERO 53551/74 | (15) FECHA 11.12.1974 | (16) PAIS Inglaterra. |
|--|--------------------------|--------------------------|

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|--|
| (17) FECHA DE PUBLICIDAD | (18) CLASIFICACION INTERNACIONAL | (19) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|--------------------------|----------------------------------|--|

(20) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ISOCIANATO ORGANICO.

(21) SOLICITANTE (ES)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

(22) INVENTOR (ES)

JOHN CROSBY y ROBERT ALLAN CAMPBELL RENNIE.

(23) TITULO DE (ES)

(24) REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Q/D.27493-SPAIN.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ISOCIANATO ORGANICO

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

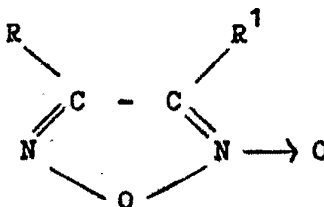
Esta invención se relaciona con la producción de isocianatos y, especialmente, con la producción de isocianatos alifáticos funcionales, es decir, compuestos que contienen dos o más grupos isocianato en la molécula, por descomposición térmica de furoxanos.

En la solicitud de patente británica copen-
diente No. 34.203/72 (equivalente a la solicitud alemana pu-
blicada como OLS No. 2.336.403), se describe y reivindica un
procedimiento para la producción de isocianatos por descompo-
sición térmica de furoxanos. En este procedimiento, se cree
que el anillo furoxano se abre para dar un óxido de mono- o
dinitrilo que a continuación se transpone para formar el co-
rrespondiente isocianato. Sin embargo, cuando este procedi-
miento se aplica a furoxanos en los cuales los átomos de carbo-
no del anillo furoxano forman parte de un sistema anular
alifático deformado, resulta difícil controlar la transposi-
ción de óxido de nitrilo a isocianato con el resultado de que,
en ciertos casos, no se puede obtener el isocianato a partir
de la mezcla de reacción.

Se ha encontrado ahora que si la reacción se
efectúa en presencia de dióxido de azufre, dicha reacción es
mucho más fácilmente controlable, especialmente cuando el
furoxano tiene la citada estructura anular deformada, y da
lugar a un isocianato sustancialmente libre de subproductos.

Según la presente invención, un procedimiento
para la producción de un isocianato orgánico comprende calen-
tar un furoxano en presencia de dióxido de azufre, para pro-
porcionar un isocianato.

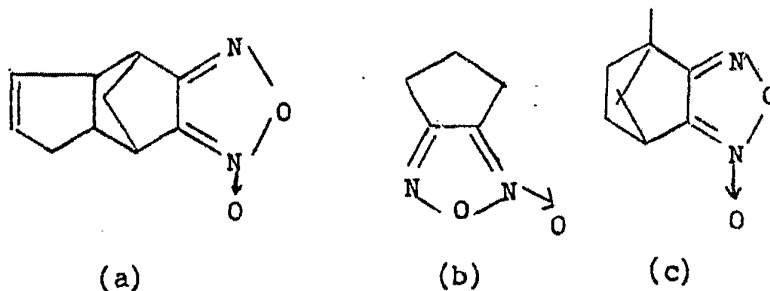
Como materiales de partida de furoxano, ade-
cuados, se pueden citar los de fórmula general



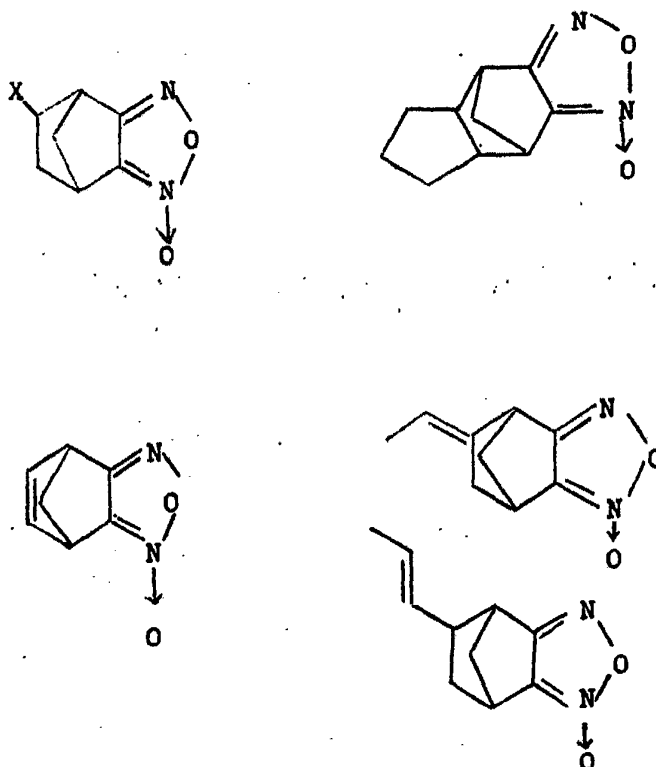
en la que R y R¹, que pueden ser iguales o diferentes, son grupos hidrocarburo separados, que pueden ser alifáticos o aromáticos, conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono, o alternativamente R y R¹ pueden formar parte de un segundo sistema anular fusionado al anillo furoxano. Este segundo anillo puede formar parte por sí mismo de un sistema anular múltiple que preferiblemente es alifático, tal como la estructura norbornano.

El procedimiento de la presente invención resulta de mayor utilidad cuando se aplica a furoxanos en los cuales R y R¹ forman un segundo sistema anular, siendo al menos aquella parte del mismo que incorpora los átomos de carbono del anillo furoxano, un anillo alifático deformado que no contiene más de 5 átomos de carbono. Dichos furoxanos se abren en el anillo normalmente a temperaturas por debajo de 180°C e incluso a 100°C, obteniéndose los beneficios más notables según el procedimiento de la invención cuando este último se aplica a tales furoxanos.

Ejemplos de tales furoxanos incluyen (a) "diciclopentadieno" furoxano, (b) 3,4-propanofuroxano y (c) "canfor" furoxano,



y furoxanos que tienen las siguientes fórmulas estructurales:



5 en donde X representa, por ejemplo, hidrógeno, alquilo, alquilcarboxi o nitrilo. Cuando R y R¹ son grupos separados, se forman mono-isocianatos, pero cuando los mismos forman parte de un anillo, los productos formados son diisocianatos.

10 La temperatura a la cual se calienta el furoxano en el presente procedimiento dependerá de su composición y también del periodo de tiempo durante el cual se calienta. Sin embargo, las temperaturas oscilarán normalmente entre 0 y 300°C, preferiblemente entre 60 y 180°C.

15 El dióxido de azufre puede estar en forma gaseosa o líquida. Cuando se utiliza el dióxido de azufre en forma líquida, el mismo puede constituir el único componente líquido de la mezcla de reacción; pero el furoxano se disuelve preferiblemente en un disolvente inerte y el dióxido de azufre gaseoso se disuelve en el disolvente de tal modo que el dióxido de azufre esté siempre presente durante la reacción. Convenientemente, el disolvente está saturado con
20 gas dióxido de azufre a una temperatura inferior a la tem-

peratura a la cual la reacción ha de ser efectuada, de modo que la presencia del dióxido de azufre se mantenga fácilmente durante la reacción. Sin embargo, puede ser deseable mantener los reactantes a presión superatmosférica para evitar la pérdida indebida de dióxido de azufre y/o pasar dióxido de azufre gaseoso a los reactantes durante la reacción.

Una forma conveniente de llevar a cabo el procedimiento de esta invención consiste en alimentar continuamente la solución de furoxano a un recipiente de reacción que contiene un medio contentivo de dióxido de azufre, el cual se calienta inicialmente a la temperatura de reacción.

Debe apreciarse que el procedimiento puede efectuarse discontinua o continuamente.

Los disolventes adecuados, que incluyen hidrocarburos, hidrocarburos halogenados o éteres, deberán ser inertes con respecto a los reactantes y productos y tener puntos de ebullición (bajo presión superatmosférica, si es necesario) suficientemente altos para permitir mantener al furoxano a la temperatura adecuada. Ejemplos de disolventes preferidos incluyen tolueno, xileno y dimetilformamida. Con preferencia, el disolvente se elige de tal modo que la reacción se pueda efectuar a su temperatura de reflujo.

Es conveniente elegir un disolvente con un punto de ebullición suficientemente diferente del punto de ebullición del isocianato producto, para permitir la separación por simple destilación.

La concentración del furoxano disuelto en el disolvente puede variarse en una gama considerable, en función de su solubilidad, pero en general serán convenientes las concentraciones del orden de 2 a 10 % en peso.

En general, los productos del procedimiento de la invención son limpios y se encuentran sustancialmente libres de subproductos, especialmente subproductos que contienen cloro, que normalmente se presentan en la producción de isocianato utilizando vías convencionales. Además, la separación del producto de las presentes mezclas de reacción es normalmente muy simple, ya que el dióxido de azufre y el disolvente se pueden separar por destilación.

Con frecuencia es conveniente llevar a cabo dichas destilaciones bajo presión reducida y, por lo tanto, a temperatura reducida, para reducir al mínimo la posibilidad de una degradación térmica del producto isocianato.

Utilizando el proceso de esta invención, es posible simplificar la preparación de muchos isocianatos y, en ciertos casos, preparar isocianatos que son difíciles, si no imposibles, de preparar por otros métodos.

Por ejemplo, si se refluje dicitlopentadieno-furoxano (DCPDF) en un disolvente inerte adecuado, en ausencia de dióxido de azufre, no se aísla ningún isocianato. Sin embargo, cuando se somete el DCPDF a descomposición térmica según el presente procedimiento, se obtiene 2,4-diisocianato-biciclo(3,3,0)-oct-6-eno en elevado rendimiento, con prácticamente ningún subproducto.

Por lo tanto, se proporciona el 2,4-(diisocianato-biciclo-(3,3,0)-oct-6-eno como un nuevo compuesto.

Igualmente, el 3,4-propanofuroxano no proporciona un isocianato cuando se refluje en un disolvente inerte en ausencia de dióxido de azufre, mientras que en su presencia si proporciona el producto 1,3-diisocianato.

Los furoxanos útiles como materiales de parti-

5 da en el procedimiento de esta invención, se pueden preparar por cualquier vía adecuada, pero puede ser conveniente prepararlos por adición de trióxido de dinitrógeno a una olefina cíclica, para formar el seudonitrosito el cual se puede isomerizar entonces a la nitrooxima que se puede ciclizar con pérdida de agua para dar el furoxano. Este último método se describe y reivindica en la citada solicitud de patente británica copendiente nº 34.203/72 y solicitud de patente alemana publicada OLS nº 2.336.403, cuya descripción se incorpora en esta memoria con fines de referencia. Alternativamente, los furoxanos se pueden preparar a partir de la alca-
10 nona cíclica adecuada por el método de Ackrell et al (J C S Perkin I, (1972), p.1.587).

15 Los isocianatos preparados por el procedimiento de esta invención se pueden emplear para formar uretanos por reacción con compuestos hidrófilicos adecuados. Por ejemplo, se pueden hacer reaccionar con polialquilenglicoles bifuncionales y/o trifuncionales o con otros polímeros terminados en hidroxilo tal como adipato de polietilentetrametileno, para formar poliuretanos. La reacción entre el isocianato y el compuesto hidrófilico se puede efectuar fácilmente utilizando técnicas conocidas para la fabricación de poliuretanos, en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo dilaurato de dibutilestano. Similarmente, se pueden hacer reaccionar con compuestos amino adecuados para formar ureas y
20 con otros materiales que normalmente reaccionan con isocianatos.

La invención se ilustrará por los siguientes ejemplos.

30 Debe apreciarse que muchos de los productos

indicados en los ejemplos pueden existir en más de una forma isomérica.

Preparación de dicitlopentadieno furoxano (DCPDF)

Etapa A:

5 Síntesis de seudonitrosito de dicitlopentadieno.

Una solución bien agitada de 66 g de dicitlopentadieno en un litro de n-pentano, enfriada en un baño de hielo, se trata con una corriente mezclada de 150 ml/min. de óxido nítrico y 75-100 ml/min. de aire, durante 3 horas. La mezcla se purga con nitrógeno y el producto sólido se filtra, se seca por succión, se lava con metanol caliente y se seca para dar un material cristalino casi incoloro, peso 69 g (66 %), p.f. 122-140°C, espectro infrarrojo (Nujol), banda fuerte en 1.555 cm^{-1} .

15 Etapa B:

Síntesis de nitrooxima

20 Se calientan 20 g del dímero nitroso de la preparación anterior, a reflujo, bajo nitrógeno, en 500 ml de dioxano, hasta que desaparece la coloración verde inicial (40 minutos). La separación del disolvente proporciona un aceite amarillo que cristaliza lentamente. El lavado con metanol proporciona 7,5 g de material cristalino limpio con un p.f. de 135-150°C.

Etapa C:

25 Síntesis de dicitlopentadieno furoxano

30 Se mezclan 2,20 g de la nitrooxima de la preparación anterior y 2,3 g de una mezcla normalizada DMF-SO₃ (conteniendo 5 % en exceso de SO₃ con respecto a la cantidad estequiométrica requerida para la reacción de deshidratación). Se añaden 1,5 ml más de DMF para asegurar que la mezcla es

completamente líquida a temperatura ambiente. La mezcla se deja reposar a temperatura ambiente en un matraz tapado durante 65 horas.

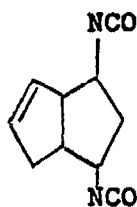
5 La mezcla se vierte en 60 ml de agua y se
extracta con diclorometano (2 x 30 ml) para separar la DMF.
La capa acuosa acídica se trata entonces con hidróxido só-
dico acuoso 1N hasta que el pH es de 8,5 aproximadamente.
La emulsión resultante de furoxano se extracta con CH_2Cl_2
10 (3 x 20 ml), y los extractos se secan y evaporan para dar un
furoxano en bruto como un aceite amarillo pálido que cristali-
za tras reposo para proporcionar 2,5 g del producto en bruto.

La cristalización en éter-heptano proporciona el furoxano puro como cristales de color amarillo pálido:

15 Rendimiento 1,31 g = 62 %
p.f. 98-100°C
I.R. 1655 cm^{-1} (muy fuerte) característica de los furoxanos
 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ requiere: 63,1 % C, 5,26 % H, 14,7 % N
encontrado: 63,1 % C, 5,67 % H, 14,6 % N.

20 Observación: El DCPDF se puede manejar con seguridad en solu-
ción. Sin embargo, cuando se calienta a 80-85°C sobre una es-
cala de gramos, el sólido se descompone de forma explosiva.

Preparación de 2,4-diisocianato-biciclo (3,3,0)-oct-6-eno
(DIBCOE)



25

Ejemplo 1

Se saturan 50 ml de tolueno seco con gas SO_2 y se añaden 2 g de DCPDF. La solución se calienta a refluj

jo durante 30 minutos bajo nitrógeno y se deja enfriar. La solución se evapora a 35°C bajo presión reducida, para dar 1,8 g de isocianato en bruto (rendimiento, 90 %). La destilación del isocianato en bruto (DIBCOE), bajo presión reducida, proporciona un isocianato purificado (rendimiento, 78 %) como un aceite incoloro.

Espectro infra-rojo: 2260 cm^{-1} (muy fuerte).

$^1\text{Hnmr}$: τ 8,3 (1H); 7,8 (1H); 7,4 (2H); 7,2 (1H); 6,6 (1H); 6-6,2 (2H); 4,4 (1H); 4,1 (1H).

10 Análisis: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ requiere: 63,1%C; 5,26%H; 14,7%N; encontrado: 62,8%C; 5,44%H; 14,8%N.

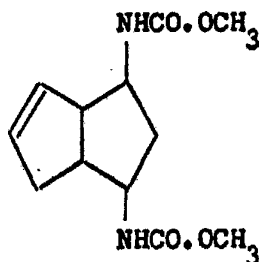
EJEMPLO 2

Se disuelven 2 g de DCPDF en 50 ml de dimetilformamida que había sido saturada con SO_2 . Después de calentar bajo nitrógeno durante 30 minutos a 130-140°C, la solución se examina por espectroscopía infrarroja demostrándose la presencia del isocianato.

EJEMPLO 3

Se añaden 2 g de DCPDF a 50 ml de ortodichlorobenceno saturado con SO_2 gaseoso y se deja reposar a temperatura ambiente durante 3 días. El examen espectroscópico de la solución no muestra signo alguno de isocianato pero cuando la solución se calienta luego a 150°C durante 30 minutos, bajo nitrógeno, se produce isocianato.

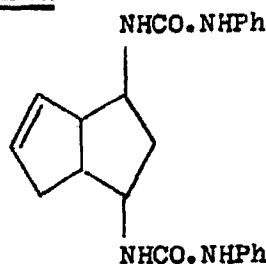
25 Caracterización de 2,4-diisocianato-biciclo (3,3,0)-oct-6-eno como el bis-metil-uretano



Se mezclan 2 g del diisocianato producido como anteriormente se ha descrito en el ejemplo 1 con alcohol metílico en exceso. Se añaden dos gotas de trietilamina como catalizador y la solución se deja durante 24 horas a temperatura ambiente. La evaporación del disolvente en exceso seguido por lavado del producto cristalino residual con éter dietílico, proporciona el bis-metiluretano como cristales incoloros: (2,4-g, 89 % rendimiento), p.f. 185-188°C. Infra-rojo: 1690 cm^{-1} (C=O).

Análisis: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ requiere: 56,7%C; 7,09%H; 11,0%N
encontrado: 57,4%C; 7,31%H; 11,0%N;

Caracterización de 2,4-diisocianato-biciclo (3,3,0)-oct-6-eno como la bis-fenil-urea



Se mezclan 2 g del diisocianato producido como en el ejemplo 1 con anilina en exceso y la solución se deja durante 15 horas a temperatura ambiente. Se separa un precipitado blanco de la urea que se filtra (4,1 g, 100 % rendimiento). Infra-rojo: 1640 cm^{-1} (C=O), 1600, 1545 (Ph)

Análisis: $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ requiere: 70,2%C; 6,39%H; 14,9%N
encontrado: 69,02%C; 6,33%H; 14,8%N;

$^1\text{Hnmr}$: τ 1,6(1H); 2,5-3,2(10H); 3,5(1H); 4,05(1H); 4,43(1H); 6,0(2H); 6,7(3H); 7,1(1H); 7,7(2H); 8,1(2H).

Preparación de poliuretanos reticulados utilizando DIBCOE

EJEMPLO 4

Se prepara una mezcla conteniendo un propilenglicol bifuncional de índice hidroxilo 56, peso molecular

2.000, un polipropilenglicol trifuncional de índice hidroxilo 56, peso molecular 3.000, y DIBCOE, siendo la relación molar de los tres componentes de 3:1:1,07. Se añade a la mezcla una gota de catalizador de dilaurato de dibutilestano, curándose la mezcla a 125°C durante 4 horas, para proporcionar un producto cauchutoso claro e incoloro.

EJEMPLO 5

Se mezcla conjuntamente 1 mol de adipato de polietilentetrametileno (peso molecular 1.915), 1,50 moles de 1,4-butanodiol, 0,33 moles de trimetilolpropano y una pequeña cantidad de catalizador de dilaurato de dibutilestano, tras lo cual se seca y se desgasifica bajo vacío. Se añaden entonces 3 moles de DIBCOE a la mezcla la cual se desgasifica de nuevo y se vierte entonces a 70°C entre placas de cristal, curándose a 100°C durante 16 horas. La lámina de poliuretano reticulado que resulta tiene las siguientes propiedades:

| | |
|---------------------------|------------------------|
| Resistencia a la tracción | 210 kg/cm ² |
| Dureza (IRHD) | 69 |
| Alargamiento a la rotura | 600 % |
| Módulo (100%) | 10 kg/cm ⁻² |
| Módulo (300%) | 18 kg/cm ⁻² |

EJEMPLO 6

Preparación de poliuretano termoplástico

En la forma descrita en el ejemplo 5, se mezcla y desgasifica, 13,7 g de adipato de polietilentetrametileno, 1,76 g de 1,4-butanodiol, 5 g de DIBCOE y dilaurato de dibutilestano. La mezcla se vierte entre placas de cristal a 70°C y se cura a 100°C durante 16 horas.

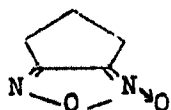
El producto es una lámina termoplástica, clara

e incolora, que puede ser moldeada por inyección. Cuando una pieza del material se prensa a 120°C y 28 kg/cm², el producto moldeado tiene una resistencia a la tracción de 425 kg/cm⁻¹.

EJEMPLO 7

5 Preparación de 1,3-diisocianatopropano

Se añaden 0,88 g de 3,4-propanofuroxano



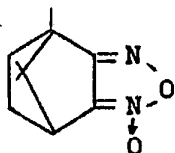
a una solución saturada de SO₂ de 20 ml de xileno seco. Después de 30 minutos a reflujo, bajo nitrógeno, el examen espectroscópico de la solución muestra la presencia del diisocianato.

10

EJEMPLO 8

Preparación de 1,3-diisocianato-1,2,2-trimetilciclopentano

Se añaden 1,1 g de "canfor furoxano"



a orto-diclorobenceno que había sido saturado

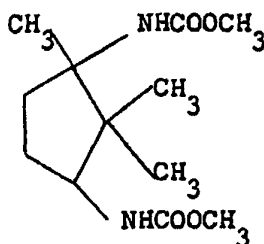
15

con gas SO₂ seco. Después de 2 horas a reflujo, bajo nitrógeno, el examen infrarrojo de la solución muestra una fuerte absorción en 2250 cm⁻¹. La solución se evapora para dar un aceite oscuro, el cual se decolora a continuación con carbón vegetal activado en tolueno y se evapora para dar el diisocianato como un aceite de color paja (0,9 g, rendimiento: 82 %).

20

El diisocianato del ejemplo 8 se caracteriza:

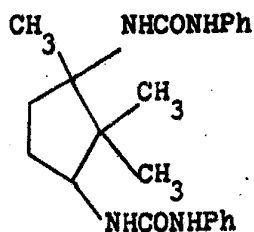
(i) como el bis-metiluretano



El diisocianato se mezcla con un exceso de alcohol metílico, se añaden a la mezcla 2 gotas de trietilamina como catalizador y la mezcla se deja durante 24 horas a temperatura ambiente. Se evapora el metanol en exceso y el producto cristalino residual se lava con éter dietílico. El producto bis-metiluretano tiene la forma de cristales incoloros, con un p.f. de 134-136°C.

Análisis $C_{12}H_{22}N_2O_4$ requiere: 55,8%C; 8,53%H; 10,85%N
encontrado: 55,7%C 8,90%H; 11,01%N

(ii) Como la bisfenilurea

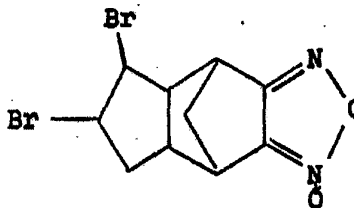


Se mezcla el diisocianato con un exceso de anilina y la mezcla se deja reposar a temperatura ambiente durante 15 horas. El precipitado blanco formado se filtra y resulta ser la bisfenilurea requerida.

Análisis: $C_{22}H_{28}N_4O_2$ requiere: 69,4%C; 7,37%H; 14,7%N
encontrado: 69,2%C; 7,33%H; 14,5%N

EJEMPLO 9

Preparación de isocianato a partir de DCPDF bromado:



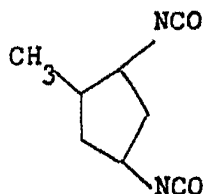
Se broma DCPDF por reacción con bromo en tetracloruro de carbono a 0°C. Se añaden 50 mg del compuesto bromado a tolueno que había sido saturado con gas SO₂. La

mezcla se refluxe durante 10 minutos y se enfria entonces. La presencia de isocianato se detecta por espectroscopía infrarroja, que proporciona una fuerte absorción en 2270 cm^{-1} .

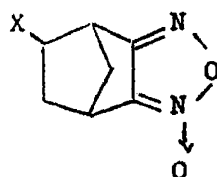
5

EJEMPLO 10

Preparación de 2,4-diisocianato-1-metil-ciclopentano



El metilnorborneno furoxano



(I) X = CH₃

10

se prepara por el proceso descrito anteriormente para la preparación de DCPDF, excepto que se utiliza 2-metil-5-norborneno en lugar de dicitlopentadieno como material de partida. El furoxano así obtenido se somete entonces al procedimiento del ejemplo 1 para producir 2,4-diisocianato-1-metilciclopentano. El producto proporciona una absorción infrarroja en 2.260 cm^{-1} .

15

Análisis: C₈H₁₀N₂O₂ requiere: 57,8%C; 6,03%H; 16,86%N
encontrado: 58,6%C; 6,54%H; 16,65%N.

20

El producto se caracteriza como el derivado fenilurea, preparado como se ha descrito en el ejemplo 3. La fenilurea tiene un p.f. de 220-224°C y una absorción infrarroja en 1.640 cm^{-1} (C=O).

Análisis: C₂₀H₂₄N₄O₂ requiere: 68,8%C; 6,82%H; 15,92%N
encontrado: 68,1%C; 6,93%H; 15,70%N.

EJEMPLO 11

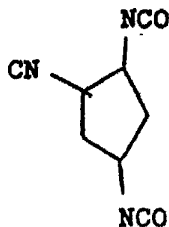
Preparación de un poliuretano reticulado

En la forma descrita en el ejemplo 5, se mezcla y desgasifica, 3 moles del producto diisocianato del ejemplo 10, 1 mol de adipato de polietilentetrametileno de peso molecular 1.915, 1,50 moles de 1,4-butanodiol, 0,33 moles de trimetilelpropano y dilaurato de dibutilestaño. La mezcla se cura entonces entre placas de cristal a 100°C durante 16 horas. Se obtiene un material laminar cauchutoso, blando, claro, incoloro, que tiene las siguientes propiedades:

| | |
|---------------------------|-------------------------|
| Dureza (IHRD) | 64 |
| Resistencia a la tracción | 160 kg/cm ⁻² |
| Alargamiento a la rotura | 585 % |
| Módulo (100%) | 13 kg cm ⁻² |
| Módulo (300%) | 22 kg/cm ⁻² |

EJEMPLO 12

Preparación de 2,4-diisocianato-1-cianociclopentano



Se prepara "ciano norborneno" furoxano,

(I) X=CN, por el procedimiento usado para la preparación de DCPDF, con la excepción de que se utiliza 2-ciano-5-norborneno en lugar de dicitlopentadieno como material de partida. El furoxano así obtenido se somete entonces al procedimiento del ejemplo 1, para producir 2,4-diisocianato-1-cianopentano. El producto es un aceite que tiene un p.e. de 120-130°C a una presión de 0,15 mm de Hg. El espectro infrarrojo muestra una fuerte absorción en 2260 cm⁻¹ (NCO).

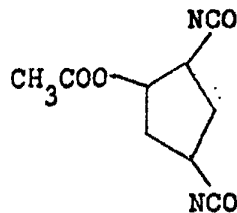
Análisis: $C_8H_7N_3O_2$ requiere: 54,25% C; 3,95% H; 23,75% N
encontrado: 54,48% C; 3,84% H; 23,58% N.

Se repite el procedimiento anterior usando dioxano como disolvente en lugar de tolueno, con resultados similares.

El producto diisocianato se caracteriza como el bismetiluretano utilizando el procedimiento del ejemplo 3.
Análisis $C_{10}H_{15}N_3O_4$ requiere: 49,55% C; 6,22% H
encontrado: 49,80% C; 6,26% H.

EJEMPLO 13

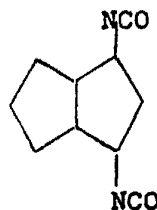
Preparación de 2,4-diisocianato-1-acetoxiciclopentano



Se prepara "acetoxi norborneno" furoxano, (I) $X=CH_3COO$, por el procedimiento usado para la preparación de DCPDF, con la excepción de que se emplea 2-acetoxi-5-norborneno en lugar de dicitlopentadieno como material de partida. El furoxano así obtenido se somete entonces al procedimiento del ejemplo 1 para producir 2,4-diisocianato-1-acetoxiciclopentano. El espectro infrarrojo del producto tiene una absorción en 2.260 cm^{-1} (NCU).

EJEMPLO 14

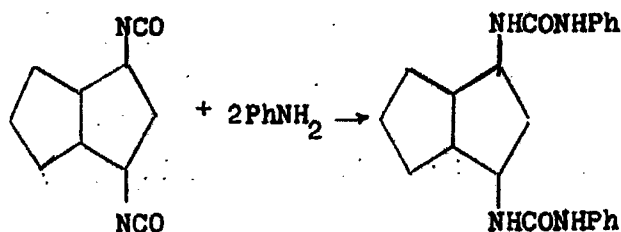
Preparación de 2,4-diisocianatobiciclo (3,3,0)octano



Se añaden 0,53 g de dicitlo (3,3,0) octano (2,4) furoxano, preparado por el método de Ackrell et al (J C S Perkin I, (1972) p.1587), a 100 ml de tolueno seco saturado con dióxido de azufre. La solución se calienta a reflujo bajo una atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos, se enfría y el disolvente se separa bajo presión reducida. El diisocianato en bruto resultante se destila para dar un material puro (rendimiento 55 %, p.e. 90-100°C a 0,6 mm de Hg), El espectro infrarrojo muestra una absorción en 2250 cm^{-1} (muy fuerte).

¹Hmr: 8,3-8,6 (6H); 8,2 (1H); 7,8 (1H); 7,4 (2H); 6,6 (2H).

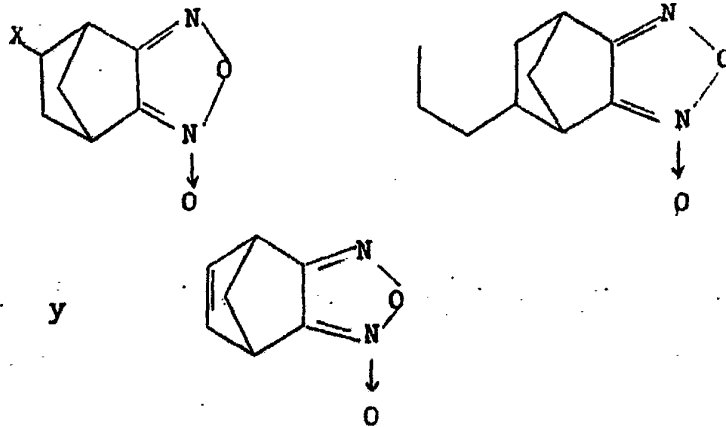
Caracterización como bis-fenil-urea



Se tratan 0,50 g del diisocianato en bruto producido anteriormente con una solución de 0,50 g de anilina en 10 ml de éter seco y se deja a temperatura ambiente durante 16 horas. El producto sólido se filtra y se recrystaliza en etanol para dar el derivado bis-fenilurea como agujas blancas (rendimiento total 73 % a partir del furoxano). p.f. 258-260°C.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 Inglaterra con el nº 53551/74 de 11 de diciembre de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden



en donde X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquilcarboxi o nitrilo.

5

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el furoxano se calienta a una temperatura del orden de 60 a 180°C.

10

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un disolvente inerte que tiene, disuelto en el mismo, dióxido de azufre gaseoso, de modo tal que el dióxido de azufre está siempre presente durante la reacción.

15

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el disolvente se elige de modo tal que la reacción se pueda llevar a cabo a su temperatura de reflujo.

20

8.- Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque la concentración del furoxano en el disolvente es del orden de 2 a 10 % en peso.

9.- Procedimiento para preparar un isocianato orgánico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 FEB. 1976

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GONZALEZ ACEBO Y MOJER

Firmado: L. Goñi Fernández

