



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

445359
ES
FECHA DE PRESENTACION

| | | |
|---|---|---|
| <input type="checkbox"/> PATENTE DE INVENCION | <input type="checkbox"/> PATENTE DE INVENCION | <input type="checkbox"/> PATENTE DE INVENCION |
| P 23 07 682.8 | 22 de febrero de 1.975 | ALEMANIA |

| | | |
|---|--|---|
| <input type="checkbox"/> PATENTE DE INVENCION | <input checked="" type="checkbox"/> PATENTE DE INVENCION C07D | <input type="checkbox"/> PATENTE DE LA QUE ES INVENCION |
|---|--|---|

TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ISOCIANATOS.

SOLICITANTE

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

INVENTORES

Kurt Findeisen, Kuno Wagner, Walter Uerdingen.

AGENTES

REPRESENTANTE

D. JAYME GOMEZ-ACEBO Y MODET.



La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de nuevos isocianatos orgánicos así como a su empleo como reactantes para compuestos con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato.

5 La publicación alemana DOS 2 329 300 se refiere a poliisocianatos heterocíclicos, que se obtienen por reacción de diisocianatos con ácido cianhídrico. Además de ácido cianhídrico, como productos de partida se recomiendan también los compuestos disociadores de ácido cianhídrico, ta-
10 les como, por ejemplo, los productos de adición de ácido cianhídrico a aldehidos o bien cetonas (cianhidrinas). La estructura de los poliisocianatos obtenidos con el procedimiento de la publicación alemana DOS 2 329 300 es aquí independiente de la cuestión de si como producto de partida
15 se emplea ácido cianhídrico o los derivados de ácido cianhídrico mencionados (ejemplo 10 de la publicación alemana 2 329 300). Esta afirmación se debe a la circunstancia de que los autores de la publicación alemana DOS 2 329 300 tra-
20 bajan bajo condiciones de reacción, en las cuales los productos de adición de ácido cianhídrico con aldehidos o bien cetonas se descomponían antes de su reacción con el diisocianato en sus componentes ácido cianhídrico así como aldehido o bien cetona.

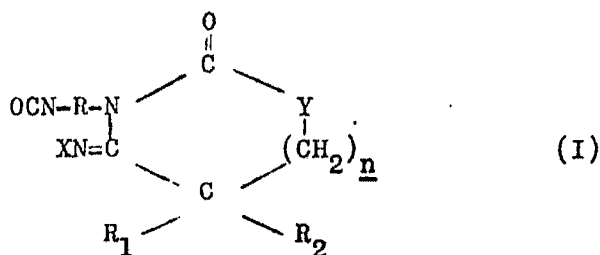
25 Como se ha podido descubrir ahora sorprendentemente se logra la obtención de nuevos isocianatos con propiedades más ventajosas en comparación con los isocianatos del actual estado de la técnica si la reacción entre el diisocianato y las cianhidrinas se efectúa en una primera etapa de reacción bajo condiciones tan benignas que se evite la
30 rediseñación de la cianhidrina a ácido cianhídrico y com-



5 puesto carbonilo, sino que, más bien, se forme primeramente un simple producto de adición de la cianhidrina con el diisocianato. Por los efectos de calor sobre este producto inter-
medio en presencia de cantidades en exceso de diisocianato
10 de partida se forman nuevos isocianatos heterocíclicos de la fórmula general (I) indicada a continuación ($n = 0$, $Y = -O-$). Estos nuevos isocianatos se diferencian de los isocianatos obtenidos de los correspondientes productos de
15 partida según la publicación alemana DOS 2 329 300, especialmente por una viscosidad considerablemente más reducida y mejores propiedades técnicas en las lacas de poliuretano preparadas con ellos.

20 Como asimismo se ha descubierto dentro del margen de la presente invención, de los diisocianatos orgánicos se forman en reacción análoga con α -aminonitrilos, β -hidroxi- o β -aminonitrilos unos isocianatos ampliamente análogos con respecto a su estructura y con respecto a sus propiedades, especialmente con valiosas propiedades para la técnica de las lacas.

25 Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de nuevos isocianatos de fórmula (I)



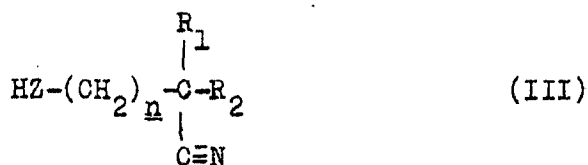
que se caracteriza porque un diisocianato orgánico de fórmu-



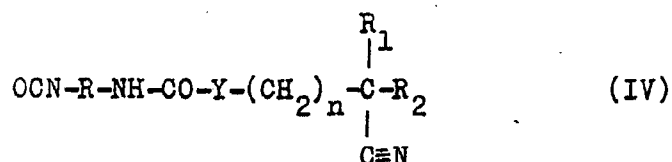
la (II)



se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (III)



5 a un producto de adición de fórmula (IV)



10 y a continuación este producto de adición se transforma por efectos de calor, en presencia de cantidades en exceso del diisocianato de fórmula (II) en el producto final deseado de fórmula (I).

15 Es de mencionar en la presente invención también el empleo de los poliisocianatos preferentes descritos a continuación con más detalle y obtenibles por el procedimiento de la presente invención como reactantes de los com-
puestos que contienen como mínimo 2 átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato en la obten-
ción de materiales sintéticos de poliuretano según el proce-
dimiento en sí conocido de poliadición de isocianato.

20 En las fórmulas de arriba y a continuación tienen R, R₁, R₂, X, Y, Z y n los siguientes significados:

R significa un resto hidrocarburo alifático, en caso dado sustituido por grupos halógeno, C₁-C₄-alquilo,



5 metoxi, nitro, C_1-C_4 -carbalcoxi y/o nitrilo, con 2 a 12 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 4 a 15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. R significa preferentemente un resto hidrocarburo alifático con 4 a 8 átomos de carbono o un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 10 átomos de carbono.

10 R_1 y R_2 representan restos iguales o diferentes y significan hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático, en caso dado sustituido por halógeno, C_1-C_4 -alquilo, metoxi, nitro, C_1-C_4 -carbalcoxi o nitrilo, con 1 a 17 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 4 a 15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono o, junto con el átomo de carbono del anillo, un anillo cicloalifático con 4 a 8 átomos de carbono. R_1 y R_2 significan preferentemente hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático, en caso dado olefínicamente insaturado, con 1 a 4 átomos de carbono, o junto con el átomo de carbono del anillo un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 6 átomos de carbono.

X significa hidrógeno o $-CO-NH-R-NCO$. X significa preferentemente $-CO-NH-R-NCO$.

25 Y significa $-O-$ o $-N(R_3)-$, donde R_3 representa hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático, con 1 a 4 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 6 átomos de carbono, un resto fenilo o $-CO-NH-R-NCO$. Y significa preferentemente $-O-$.

30 Z significa $-O-$ o un resto $-N(R_4)-$, donde R_4 repre-



senta hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático con 1 a 4 átomos de carbono o un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 6 átomos de carbono o un resto fenilo. Z significa preferentemente -O-.

5 n representa 0 ó 1, preferentemente 0,

En el procedimiento de la presente invención se hacen reaccionar los diisocianatos de fórmula (II) con hidroxí- o aminonitrilos de fórmula (III) dentro de un margen de temperaturas entre -25°C y $+200^{\circ}\text{C}$, preferentemente 0°C hasta 180°C , preferentemente en presencia de catalizadores adecuados. En la realización del procedimiento de la presente invención se pueden presentar, por ejemplo, los participantes de la reacción en mezcla e iniciar la reacción mediante adición del catalizador. Sin embargo, también se puede proceder, por ejemplo, presentando el diisocianato y el catalizador y mezclando a continuación con el hidroxí- o bien aminonitrilo. El procedimiento de la presente invención transcurre muy probablemente a través de una etapa intermedia de fórmula (IV), que a temperatura más elevada cicliza a compuestos de fórmula (I) ($X = \text{H}$, $Y = -\text{O}-$ o bien $-\text{N}(\text{R}_4)-$). Mediante una reacción secundaria con diisocianato (II) en exceso con la agrupación $=\text{NX}$ o bien la agrupación $=\text{NR}_4$ ($\text{R}_4 = \text{H}$) se desarrolla entonces, en caso deseado, la formación de los di- o bien triisocianatos (I) de la presente invención, donde X significa $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}-\text{NCO}$ ó bien Y significa $-\text{O}-$ ó $-\text{N}(\text{R}_3)-$ ($\text{R}_3 = -\text{CO}-\text{NH}-\text{R}-\text{NCO}$).

10

15

20

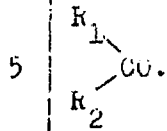
25

Especialmente al emplear los α -hidroxinitrilos a emplear con especial preferencia como compuesto de partida (III) en el procedimiento de la presente invención se debe prestar atención, mediante un tratamiento cuidadoso con

30



la temperatura al comienzo de la reacción, que la reacción de adición entre (2) y (3) se desarrolle antes de que el hidroxinitrilo (III) se descomponga en sus componentes HCN y



Esto se logra en la práctica efectuando la reacción primaria entre II y III para la formación del producto intermedio IV a -25°C hasta $+80^{\circ}\text{C}$, preferentemente a $+15^{\circ}\text{C}$ hasta $+25^{\circ}\text{C}$.

10 Para la ciclización a continuación del producto intermedio IV se calienta la mezcla de reacción entonces a temperaturas más elevadas dentro del margen de temperatura arriba indicado.

15 Por lo general, se emplean en el procedimiento de la presente invención por mol del compuesto (III), preferentemente 5 a 15 moles de diisocianato (II). El final de la reacción primaria entre (III) y (II) que conduce a (IV) se aprecia en la disminución del calentamiento que se observa al reunir los reactantes con el catalizador.

20 En caso deseado, se puede retirar el diisocianato no reaccionado una vez terminada la reacción, por ejemplo, por destilación en capa delgada o por rotación, o bien por extracción con disolventes, tales como, por ejemplo, ciclohexano, hexano o éter de petróleo. Sin embargo, las soluciones de los nuevos poliisocianatos en los diisocianatos empleados como compuestos de partida, obtenibles por el procedimiento de la presente invención, también son adecuadas para numerosas aplicaciones que se mencionan más adelante con detalle. Como ya se ha indicado, la formación de los
25
30 diisocianatos correspondientes a la fórmula general de arriba se pueden controlar mediante variación de la temperatura.



La formación de triisocianatos no sólo es posible en el caso de $Y = -NH$, sino también en el caso de $Y = -O-$ mediante una reacción secundaria, es decir, por reacción del diisocianato empleado en exceso como producto de partida con el diisocianato según la presente invención (reacción del diisocianato con la agrupación $-CO-NH-R-$). Un calentamiento durante varias horas de la mezcla de reacción a temperaturas más elevadas conduce, por lo tanto, además, a la formación de mezclas, que además de di- o bien triisocianatos contienen homólogos de mayor peso molecular. Además de con la formación de homólogos de peso molecular más alto se ha de contar al aumentar la temperatura también con la formación de poliisocianatos que lleven grupos uretdiona, biuret o isocianurato. En caso de que la formación de estos productos secundarios sea indeseada se recomienda efectuar el procedimiento de la presente invención a temperaturas más bajas de $0^{\circ}C$ hasta $80^{\circ}C$, efectuándose el calentamiento de la masa de reacción a esta temperatura durante unos 30 hasta 120 minutos.

Al observar estas medidas de precaución se obtienen después de retirar el diisocianato de partida en exceso unos productos de procedimiento que se componen como mínimo en un 70, preferentemente como mínimo en un 90 % de los mono-, di- o bien triisocianatos de la fórmula general (I) arriba indicada.

Los catalizadores empleados, y que se mencionan más adelante, se pueden quedar, por lo general, en el producto de reacción, sin que por ello se empeore la estabilidad al almacenamiento de los productos de reacción. Si los catalizadores empleados según la presente invención son perjudiciales para la obtención de agentes protectores de las

plantas, materiales sintéticos de PU, lacas de PU y láminas de PU, entonces éstos se retiran por filtración, centrifugación o decantación (catalizadores insolubles) o bien se desactivan por alquilación, acilación o formación de sal.

5 En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear diisocianatos orgánicos arbitrarios de fórmula general $R(NCO)_2$, donde R tiene el significado anteriormente indicado. Diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos a emplear con preferencia son, por ejemplo: tetrametilen-
10 diisocianato, pentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, 1,3-ciclopentilendiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 1,2-ciclohexilendiisocianato, hexahidroxililendiisocianato, 4,4'-diciclohexildiisocianato, 1,2-di-(isocianatometil)-ciclobutano, 1,3-bis-(isocianatopropil)-2-metil-2-
15 propilpropano, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, 1,4-diisocianatociclohexano y 1,3-diisocianatociclohexano ó 3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexilisocianato ("isoforondiisocianato"). Además de tales diisocianatos
20 alifáticos o bien cicloalifáticos entran en consideración en el procedimiento de la presente invención también los diisocianatos aromáticos tales como, por ejemplo, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianato-tolueno ó 4,4'-diisocianato-difenilmetano, los diisocianatos aralifáticos, tales como m- o p-xililendiisocianato, o los diisocianatos que llevan grupos éster, tales como éster del ácido 2,6-diisocianatocapróico, éster β -isocianatoetílico y éster γ -isocianato-propílico del ácido isocianatocapróico.

30 Hidroxi- o bien aminonitrilos (III) adecuados para el procedimiento de la presente invención son:



1) α -hidroxinitrilos tales como, por ejemplo, las cianhidri-
nas del formaldehido, acetaldehido, propionaldehido, buti-
roaldehido, isobutiroaldehido, acetona, metil-etil-cetona,
isopropilmetilcetona, mono-cloroacetona, benzaldehido,
5 o-nitrobenzaldehido, m-nitrobenzaldehido, p-nitrobenzaldehi-
do, o-clorobenzaldehido, m-clorobenzaldehido, p-clorobenzal-
dehido, o-metoxibenzaldehido, p-metoxibenzaldehido, m-metil-
benzaldehido, p-metilbenzaldehido, bencil-metil-cetona,
 β -fenil-etil-cetona, β -fenil-propil-cetona, ciclopentano-
10 na, ciclohexanona, isopropil-fenil-cetona, ciclohexil-fe-
nil-cetona, 2-metilciclohexanona, 3-metilciclohexanona, 4-
metilciclohexanona, cicloneptanona, cloral, acroleína, cro-
tonaldehido, acetoacetato de etilo.

2) α -aminonitrilos tales como, por ejemplo, α -aminoacetoni-
15 trilo, α -aminopropionitrilo, α -amino- α -metil-propionitrilo,
 α -(N-metilamino)-propionitrilo, α -amino-butironitrilo, α -
aminoisobutironitrilo, α -amino- α -metil-propionitrilo,
 α -amino- α -metilisobutironitrilo, α -metilamino-isobutironitri-
lo, α -butilamino-isobutironitrilo, α -ciclohexilamino-isobuti-
20 ronitrilo, α -fenilamino-isobutironitrilo, α -1-ciclohexilami-
no-1-cianociclohexano, (α -amino- α -fenil-acetonitrilo).

3) Hidroxinitrilos tales como, por ejemplo, β -hidroxipropio-
nitrilo, β -hidroxi- α -metil-propionitrilo, β -hidroxi- α -me-
til-propionitrilo, β -hidroxi- β -ciclohexil-propionitrilo,
25 β -hidroxi- β -fenil-propionitrilo.

4) β -aminonitrilos, tales como, por ejemplo, β -aminopropioni-
trilo, β -metilaminopropionitrilo, β -hexilamino-propionitri-
lo, β -ciclohexilamino-propionitrilo, β -amino- α -metil-propio-
nitrilo, β -metilamino- β -metil-propionitrilo.

30

Naturalmente, en el procedimiento de la presente



invención se pueden emplear también mezclas arbitrarias de los compuestos (III) mencionados como ejemplos bajo 1) hasta 4), especialmente para regular las propiedades de aplicación de los productos del procedimiento. Con especial preferencia se emplean en el procedimiento de la presente invención las cianhidrinas de los aldehidos o bien cetonas alifáticas o bien cicloalifáticas insustituídas mencionadas bajo 1).

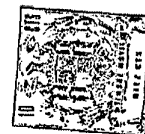
En el procedimiento de la presente invención se emplean como catalizadores los compuestos aceleradores de la reacción de poliadición de isocianato ya conocidos por la química de los poliuretanos. Son éstos, especialmente, las aminas terciarias, tales como, por ejemplo, trietilamina, diazabicyclo-(2,2,2)-octano, 1,5-diazabicyclo-(4,3,0)-non-5-eno, 1,8-diaza-bicyclo-(5,4,0)-undec-7-eno, dimetil-anilina, dimetil-bencilamina, piridina, 2-, 3-, 4-picolina, N,N-dietilanilina, quinolina, N-metil-piperidina, N-metil-diciclohexilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-ciclohexil-piperidina, N-ciclohexil-morfolina, 2,6-, 2,4-lutidina; los compuestos orgánicos de cinc, tales como, por ejemplo, ácido 2-etilcaprónico, los compuestos orgánicos de estaño, tales como, por ejemplo, dilaurato de estaño dibutílico, óxido bis-(tributilestánnico), bis(2-etilhexoato) de estaño dibutílico o tetrabutilestaño. Como catalizadores son, además, adecuados los compuestos de plomo, tales como acetato de plomo trimetílico o tri-(tri-n-butilplomo)-imidazol o los compuestos del fósforo, tales como trimetilfosfina o tributilfosfina o bien las sales básicas del ácido cianhídrico, tales como cianuro sódico o cianuro potásico. Los catalizadores mencionados como ejemplo se emplean en el procedimien-



to de la presente invención en cantidades de 0,01 - 3, preferentemente 0,05 a 1 mol-%, referido al compuesto (III).

5 El procedimiento de la presente invención se puede realizar en sustancia o también en presencia de un disolvente orgánico inerte. Disolventes inertes adecuados son, por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, los hidrocarburos halogenados, tales como cloruro metilénico, cloroformo, di- y tricloroetileno, los aromatos, tales como benceno, tolueno, xileno, los aromatos halogenados, tales como clorobenceno, diclorobenceno y triclorobenceno, dioxano, acetato de etilo, etilglicolacetato, acetona, 10 acetonitrilo, dimetilformamida y las mezclas de estos disolventes.

15 Los poliisocianatos (I) de la presente invención representan una nueva clase de poliisocianatos orgánicos. El hecho de que se trate de compuestos de la estructura general indicada al principio se desprende de la determinación del peso molecular así como de los datos espectroscópicos de infrarrojo (Makromol. Chem. 78, 191 (1964)), resonancia 20 nuclear y de masa. Los nuevos compuestos son adecuados como productos intermedios para la obtención de agentes protectores de las plantas y, en especial, como valiosos productos de partida para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano. En especial, representan los poliisocianatos de 25 la presente invención con grupos isocianato alifáticamente ligados, valiosos compuestos de partida para la obtención de lacas y láminas de poliuretano sólidas a la luz. Los nuevos poliisocianatos presentan una buena solubilidad con los agentes disolventes de lacas usuales, así como una buena 30 compatibilidad con los pigmentos. Debido a su baja viscosi-

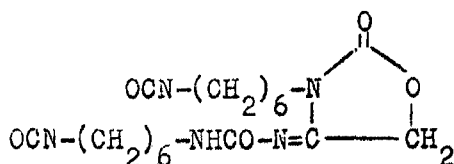


dad son especialmente adecuados para sistemas de lacas pobres en disolvente. De mayor importancia práctica es, además, su presión de vapor fuertemente reducida en comparación con los correspondientes diisocianatos empleados como producto de partida y su compatibilidad fisiológica relacionada con ello.

Ejemplo 1

En un matraz de tres cuellos se introducen 2016 g de hexametildiisocianato (12 moles) y 1 cc de trietilamina y a temperatura ambiente se gotean en el plazo de 30 minutos 68,4 g de glicolnitrilo (1,2 moles), a continuación se calienta lentamente a 160°C y después de 10 minutos a esta temperatura se enfría a temperatura ambiente. El catalizador se destruye con cloruro benzoílico y el producto de reacción se libera por destilación de capa delgada del hexametildiisocianato en exceso:

Rendimiento: 530 g de un diisocianato de la siguiente estructura idealizada



20 NCO hallado : 21,3 %

NCO calculado: 21,4 %

$\eta_{25^\circ\text{C}}$: 440 cP

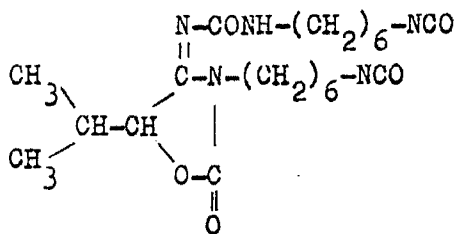
Análisis: calculado: C 54,95 H 6,92 N 17,80 O 20,33

hallado: C 55,1 H 7,00 N 18,1 O 20,3



Ejemplo 2

5 Como descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 2523 g de hexametildisocianato (15 moles) con 157 g de isobutiroaldehidocianhidrina (1,5 moles) en presencia de 2 g de diazabicyclo-(2,2,2)-octano. Después de retirar el hexametildisocianato en exceso mediante extracción con ciclohexano se obtienen 772 g de un diisocianato de la siguiente estructura idealizada:



10 $\eta_{25^\circ\text{C}} : 2080 \text{ cP}$

NCO calculado: 19,3 %

NCO hallado: 19,1 %

Análisis: calculado: C 57,91 H 7,64 N 16,08 O 18,37

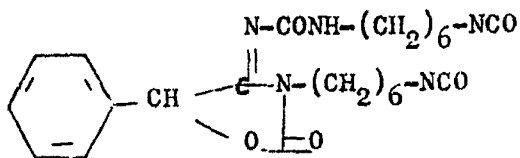
hallado: C 57,8 H 7,7 N 16,3 O 18,3

15 Ejemplo 3

53 g de benzaldehído (0,5 moles) (recién destilado) y 0,5 cc de trietilamina se introducen en un recipiente dotado de agitador y se gotean 20 cc de ácido cianhídrico (0,5 moles), de manera que la temperatura no sobrepase los 40°C. Después de haber seguido agitando durante 60 minutos a temperatura ambiente se agregan 841 g de hexametildisocianato (5 moles) y 0,5 cc de sal de estaño II del ácido 2-etilcaprónico. A continuación se procede como indicado en el ejemplo 1.



Después de retirar los monómeros se obtienen 180 g de un diisocianato de la siguiente estructura idealizada



$\eta_{25^\circ\text{C}}$: 1050 cP

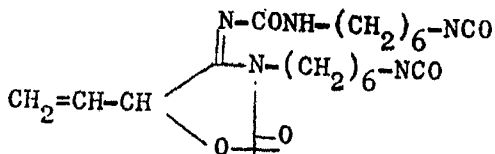
5 NCO hallado: 17,5 %
NCO calculado: 17,92 %

| | | | | |
|----------------------|---------|--------|---------|---------|
| Análisis: calculado: | C 61,39 | H 6,66 | N 14,92 | O 17,04 |
| hallado: | C 60,9 | H 6,5 | N 14,9 | O 17,0 |

Ejemplo 4

10 Como descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 841 g de hexametildiisocianato (5 moles) con 41,5 g de acroleincianhidrina (0,5 moles) en presencia de 0,5 cc de quinolina y 1 g de pirocatequina. La mezcla de reacción
15 obtenida se pone dos veces en capa delgada a 180°C en la bomba de aceite.

Rendimiento: 190 g de un diisocianato de la siguiente estructura idealizada



$\eta_{25^\circ\text{C}}$: 715 cP

20 NCO calculado: 20,0 %



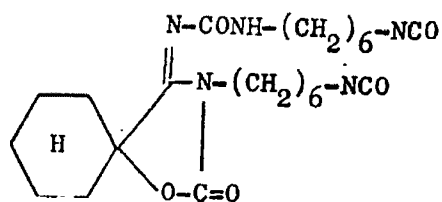
NCO hallado: 19,9 %

Análisis: calculado: C 57,26 H 6,97 N 16,70 O 19,07

hallado: C 57,2 H 7,2 N 16,7 O 19,3

Ejemplo 5

5 Como descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar
3360 g de hexametildisocianato (20 moles), 186,9 g de ciclohexanon-cianhidrina (1,5 moles), 1 cc de octoato de estaño y 1 cc de trietilamina. Después de retirar el monómero se obtienen 782 g de un poliisocianato de la siguiente estructura idealizada
10



$\eta_{25^{\circ}\text{C}}$: 1770 cP

NCO calculado: 18,2 %

NCO hallado: 17,9 %

15 Análisis: calculado: C 59,85 H 7,64 N 15,17 O 17,33

hallado: C 59,8 H 7,8 N 15,4 O 17,3

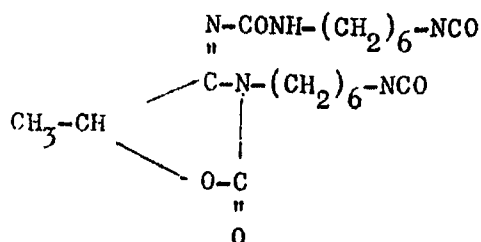
Ejemplo 6

20 En un aparato provisto de agitador de 5 litros de capacidad se mezclan bajo nitrógeno 3364 g de hexametildisocianato (20 moles) y 2 moles de acetaldehidocianhidrina (=142 g). Después de agregar 1 cc de octoato de cinc se presenta una ligera reacción exotérmica que ha terminado después de 30 minutos. Después de agregar 1 cc de trietilamina



5 se sigue agitando aún durante 15 minutos a temperatura ambiente y después se calienta rápidamente a 160°C y se mantiene durante 15 minutos a esta temperatura. La mezcla de reacción se libera por destilación de capa delgada del hexametilendiisocianato en exceso.

Rendimiento: 952 g de un poliisocianato de la siguiente constitución idealizada



$\eta_{25^\circ\text{C}}$: 480 cP

10 NCO calculado: 20,6 %

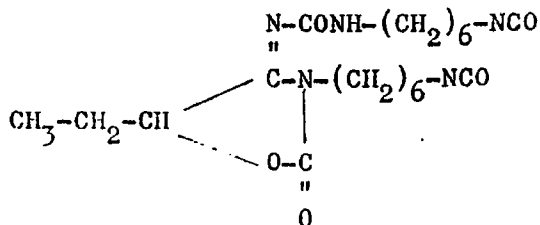
NCO hallado: 20,3 %

Análisis: calculado: C 56,0 H 7,17 N 17,09 O 19,63
hallado: C 55,8 H 7,3 N 17,0 O 20,0

Ejemplo 7

15 Como descrito en el ejemplo 6 se hacen reaccionar 2523 g de hexametilendiisocianato (15 moles) y 127 g de propionaldehidocianhidrina en presencia de 1 cc de octoato de cinc y 1 cc de trietilamina.

20 Rendimiento: 821 g de un poliisocianato de la siguiente constitución idealizada



$\eta_{25^\circ\text{C}} : 720 \text{ cP}$

NCO calculado: 19,95 %

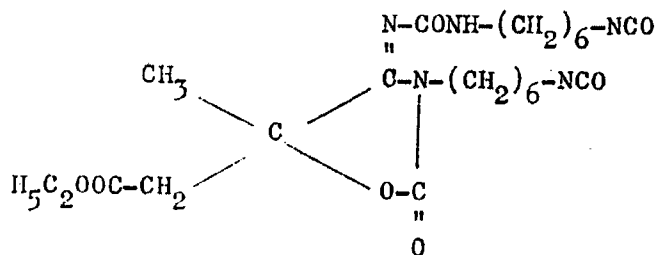
NCO hallado: 19,7 %

| | | | | | |
|---|----------------------|---------|--------|---------|---------|
| 5 | Análisis: calculado: | C 56,99 | H 7,41 | N 16,62 | O 18,98 |
| | hallado: | C 56,7 | H 7,2 | N 16,8 | O 19,0 |

Ejemplo 8

En un recipiente provisto de agitador se mezclan 841 g de hexametildisocianato (5 moles) con 78,5 g de acetato de cianhidrina (0,5 moles), 0,5 cc de octoato de cinc y 0,5 cc de trietilamina y a temperatura ambiente. A continuación se calienta durante 10 minutos a 160°C y el catalizador se neutraliza con 0,5 cc de cloruro acético. El producto de reacción se pone en capa delgada dos veces a 180°C en la bomba de aceite y el hexametildisocianato monómero se retira hasta un 0,1 %.

Rendimiento: 195 g de un poliisocianato de la siguiente estructura idealizada





$\eta_{25^{\circ}\text{C}}$: 5200 cP

NCO calculado: 17,05 %

NCO hallado: 16,8 %

Análisis: calculado: C 55,97 H 7,15 N 14,19 O 22,69

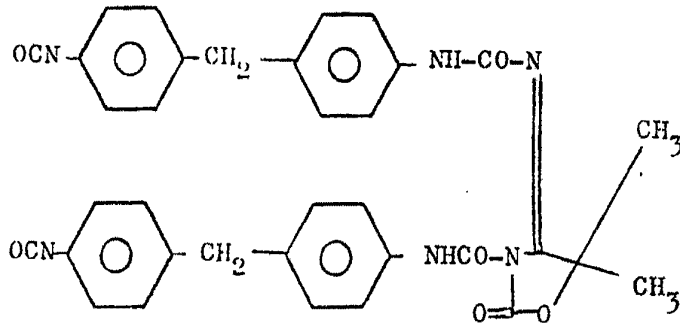
5

hallado: C 55,7 H 6,93 N 14,5 O 22,8

Ejemplo 9

1250 g de 4,4'-diisocianato-difenilmetano (5 moles) se mezclan con 42,5 g de acetocianhidrina (0,5 moles) y 0,5 g de diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y en el plazo de 60 minutos se calienta a 160°C. Después de 30 minutos a esta temperatura se deja enfriar la mezcla de reacción. Se obtienen 1240 g de un poliisocianato de la siguiente estructura idealizada

10



15

en 3 moles de 4,4'-diisocianato-difenilmetano. El poliisocianato libre de monómeros se puede liberar por extracción de los monómeros.

NCO calculado: 14,86 %

NCO hallado: 14,5 %

20

Análisis: calculado: C 69,73 H 4,65 N 11,96 O 13,66

hallado: C 69,5 H 4,4 N 12,1 O 13,8

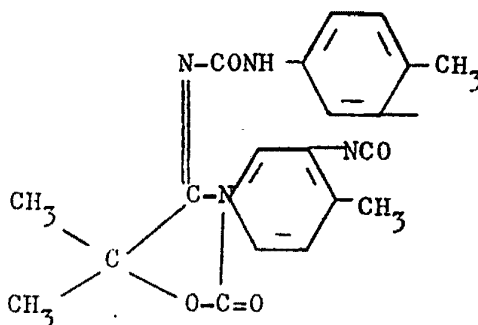


Ejemplo 10

5 870 g de 2,4-diisocianato-tolueno (5 moles) se mezclan bajo agitación en un recipiente de reacción con 0,5 g de 1,5-diaza-biciclo-(4,3,0)-non-5-eno, 0,5 g de dilaurato de estaño dibutílico y 42,5 g de acetonecianhidrina (0,5 moles) y en el plazo de 2 horas se calienta a 150°C. Después de otros 30 minutos se deja enfriar y se extrae, si es que la mezcla de reacción no se emplea directamente para ulteriores reacciones, con ciclohexano hasta retirar el monómero.

10 ro.

Se obtienen 285 g de un poliisocianato de la siguiente estructura idealizada



15 en forma de sustancia sólida blanca con un p.f. de aproximadamente 195°C.

NCO calculado: 19,4 %

NCO hallado: 19,1 %

| | | | | |
|----------------------|---------|--------|---------|---------|
| Análisis: calculado: | C 60,96 | H 4,42 | N 16,16 | O 18,46 |
| hallado: | C 60,7 | H 4,6 | N 16,3 | O 18,2 |

20 Ejemplo 11

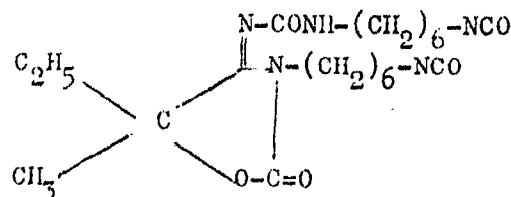
841 g de hexametildisocianato (5 moles), 50 g de metiletilcetonecianhidrina, 0,5 g de trietilamina y 0,5 cc de octoato de cinc se hacen reaccionar como descrito en el



ejemplo 1. Al enfriar se bloquea la trietilamina mediante adición de 0,6 g de cloruro de ácido p-toluenosulfónico.

La mezcla se vierte en frío en el formador de capa delgada y a 180 - 185°C/0,05 Torr se pone en capa delgada en la bomba de aceite.

Rendimiento: 218 g de un poliisocianato de la siguiente constitución idealizada



$\eta_{25^\circ\text{C}} : 3200 \text{ cP}$

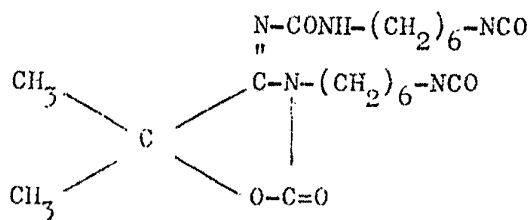
10 NCO calculado: 19,3 %
NCO hallado: 19,5 %

| | | | | |
|----------------------|---------|--------|---------|---------|
| Análisis: calculado: | C 57,91 | H 7,64 | N 16,08 | O 18,34 |
| hallado: | C 58,2 | H 7,81 | N 15,9 | O 18,1 |

Ejemplo 12

15 En un aparato provisto de agitador se mezclan 85 g de undecanona-(2) (0,5 moles) en presencia de 0,5 cc de trietilamina con 20 cc de ácido cianhídrico (0,5 moles) y a continuación se sigue agitando durante 30 minutos a 40°C.

20 A la mezcla enfriada se le agregan 841 g de hexametilendiisocianato (5 moles) y 0,5 cc de octoato de estaño. Se calienta en el plazo de 60 minutos a 160°C y se sigue agi-



$\eta_{25^\circ\text{C}} : 1720 \text{ cP}$

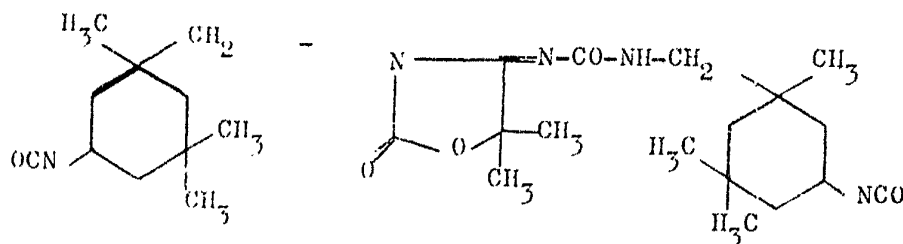
NCO calculado: 19,9 %

NCO hallado: 19,6 %

5 Análisis: calculado: C 56,99 H 7,41 N 16,62 O 18,98
 hallado: C 57,1 H 7,12 N 16,9 O 18,7

Ejemplo 14

10 Como explicado en el ejemplo 1 se calientan 222 g de isoforondisocianato (1 mol), 8,5 g de acetonecianhidrina (0,1 moles), 0,1 cc de octoato de cinc y 0,1 cc de trietilamina durante 1 hora a 160°C y a continuación se pone en capa delgada a $180^\circ\text{C}/0,2 \text{ Torr}$. Se obtienen 47 g de un poliisocianato resinoso de la siguiente constitución idealizada



15 NCO calculado: 15,9 %

NCO hallado: 15,7 %

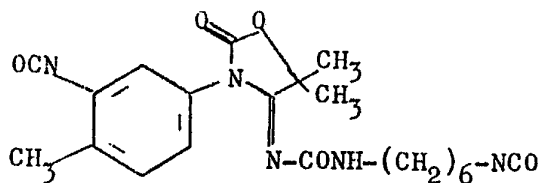
Análisis: calculado: C 63,49 H 8,18 N 13,22 O 15,10
 hallado: C 63,2 H 8,0 N 13,4 O 15,3



Ejemplo 15

673 g de hexametilendiisocianato (4 moles) y 174 g de 2,4-diisocianato-tolueno (1 mol) se hacen reaccionar en presencia de 0,5 cc de trietilamina con 42,5 g de acetonecianhidrina (0,5 moles). Después de haber terminado la reacción débilmente exotérmica se calienta la mezcla de reacción durante 1 hora a 160°C. Después de enfriar se obtiene un producto de reacción claro, de baja viscosidad, que por extracción con éter se puede liberar de los monómeros.

El poliisocianato libre de monómeros tiene la siguiente constitución idealizada



NCO calculado: 19,65 %

NCO hallado: 19,3 %

15 Análisis: calculado: C 59,0 H 5,90 N 16,39 O 18,72
hallado: C 58,8 H 5,81 N 16,40 O 18,8

Ejemplo 16

841 g de hexametilendiisocianato (5 moles) se hacen reaccionar en presencia de 0,2 cc de trietilamina y 0,2 cc de octoato de cinc con 42,5 g de acetonecianhidrina (0,5 moles), de manera que la mezcla de reacción se agite durante 3 horas a 40°C. A continuación se retira el hexametilendiisocianato sin reaccionar por extracción con éter de petróleo del producto de reacción y se obtienen 130 g de un producto



Análisis: calculado: C 55,21 H 7,16 N 17,56 O 20,06
hallado: C 55,30 H 7,42 N 17,3 O 19,7

Ejemplo 18

5 Para la obtención de una laca se preparan 154 partes en peso de un poliéster de anhídrido de ácido ftálico y trimetilolpropano del índice OH 260 como solución al 65 % en etilglicolacetato, mezclando con 8,40 partes en peso de octoato de cinc (8 % de Zn) al 10 % en xileno, 105,30 partes en peso de dióxido de titanio y 141,80 partes en peso de etilglicolacetato con 110,50 partes en peso del poliisocianato del ejemplo 5.

15 La viscosidad de la mezcla asciende a unos 25 segundos en la copa de salida 4 mm (DIN 53 211). La viscosidad es adecuada como viscosidad para pulverizar, pero mediante adición o reducción de la cantidad de etilglicolacetato se puede ajustar al valor deseado. El tiempo de elaboración de esta mezcla de laca asciende a 2 horas.

20 Propiedades de la película de laca: 7,5 mm de profundización según Erichsen, DIN 53 156, dureza al péndulo (según König) DIN 53 157, 218 segundos. El secado de la laca se efectúa en 30 minutos a 120°C.

Ejemplo 19

25 Para la obtención de una laca se mezclan 154 partes en peso de una solución al 65 % de un poliéster, obtenido de ácido ftálico, trimetilolpropano y con 8 % de OH en etilglicolacetato, 8 partes en peso de octoato de cinc (8 % Zn) al 10 % en xileno, 100,1 partes en peso de dióxido de titanio y 119,8 partes de etilglicolacetato con 100,1 partes en peso de un poliisocianato según el ensayo 6.

La laca así preparada tiene una viscosidad de 25 segundos medido en la copa de salida de 4 mm (DIN 53 211) con un contenido en sólidos de un 62,3 %. La viscosidad se puede ajustar mediante la cantidad de etilglicolacetato empleado para el procedimiento de aplicación por rodillos, el pulverizado en caliente de dos componentes o para el conocido procedimiento de aplicación por brocha y pulverización. El tiempo de elaboración de la laca asciende a unas 5 horas. El secado de la laca se efectúa a 120°C hasta durante 30 minutos.

Propiedades de la película de laca:

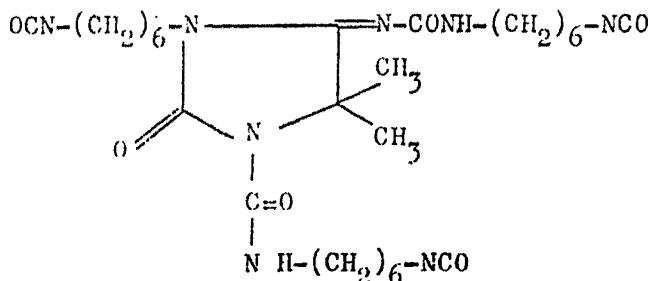
Profundización según Erichsen DIN 53 156 8 mm

Dureza al péndulo (según König) DIN 53157 210 segundos.

Ejemplo 20

En un aparato provisto de agitador de 1,5 l de capacidad se calientan 1682 g de hexametildisocianato (10 moles) y 84 g de α -aminoisobutironitrilo (1 mol) en presencia de 1 cc de trietilamina lentamente a 160°C. Se agita posteriormente durante 10 minutos a esta temperatura y el hexametildisocianato en exceso se retira por destilación en capa delgada a 0,2 Torr y 180°C.

Se obtienen 557 g de un poliisocianato de la siguiente constitución idealizada



$\eta_{25^\circ\text{C}} : 11\ 320\ \text{cP}$



NCO calculado: 21,4 %, hallado: 21,6 %

Ejemplo 21

5 Como descrito en el ejemplo 20 se hacen reaccionar entre sí 2523 g de hexametildisocianato (15 moles) y 126 g de α -aminoisobutironitrilo (1,5 moles), pero sin catalizador. Después de la destilación en capa delgada se obtienen 603 g del producto de reacción de la siguiente constitución idealizada



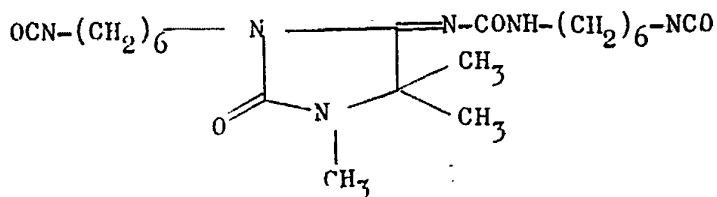
10 $\eta_{25^{\circ}\text{C}}$: 5850 cP

NCO: calculado: 20,0 %, hallado: 20,1 %

Ejemplo 22

15 1680 g de hexametildisocianato (10 moles) se presentan y se agregan, gota a gota, a 40°C 98 g de α -metil-amino-isobutironitrilo (1 mol). A continuación, una vez terminada la reacción exotérmica, se calienta la mezcla de reacción brevemente a 160°C y después de enfriar se destila en capa delgada a 180°C/0,2 Torr para retirar el hexametildisocianato monómero. Se obtienen 430 g de un poliisocianato de la siguiente constitución idealizada

20

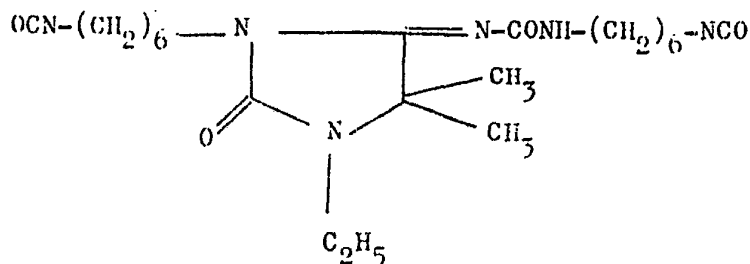


$\eta_{25^{\circ}\text{C}}$: 15 400 cP

NCO: calculado: 19,3 %, hallado: 18,8 %

Ejemplo 23

7
 A 168 g de hexametildendiisocianato (1 mol) se go-
 tean a temperatura ambiente 11,2 g de β -etilamino-isobutiro-
 nitrilo (0,1 moles), que contiene 0,1 cc de trietilamina y
 0,1 cc de octoato de cinc. Terminada la reacción exotérmica
 se calienta la mezcla brevemente a 140°C y después se desti-
 la en capa delgada a $170^{\circ}\text{C}/0,1$ Torr. Se obtienen 41 g de un
 10 polisisocianato de la siguiente constitución idealizada

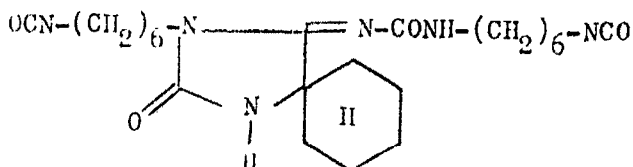


$\eta_{25^{\circ}\text{C}}$: 21 200 cP

NCO: calculado: 18,7 %, hallado: 18,4 %

Ejemplo 24

15
 840 g de hexametildendiisocianato (5 moles) y 62 g
 de 1-amino-1-ciano-ciclohexano se hacen reaccionar como en
 el ejemplo 21 y por destilación en capa delgada se libera
 del monómero en exceso. Se obtienen 218 g de un polisisocia-
 nato de la siguiente constitución idealizada



20

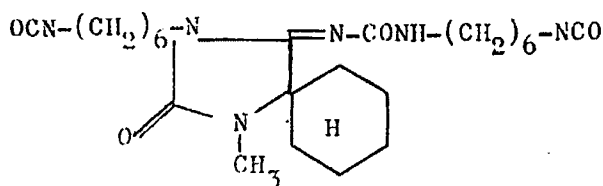


$\eta_{25^{\circ}\text{C}}$: 16 700 cP

NCO: calculado: 18,2 %, hallado: 18,4 %

Ejemplo 25

5 840 g de hexametildisocianato (5 moles) se mezclan con 69 g de 1-metilamino-1-ciano-ciclohexano (0,5 moles) y terminada la reacción exotérmica se calienta brevemente a 150^oC. Después de enfriar se retira el hexametildisocianato en exceso mediante repetida extracción con ciclohexano. Se obtienen 225 g de un poliisocianato de la
10 siguiente constitución idealizada



$\eta_{25^{\circ}\text{C}}$: 25 000 cP

NCO: calculado: 17,7 %, hallado: 17,3 %

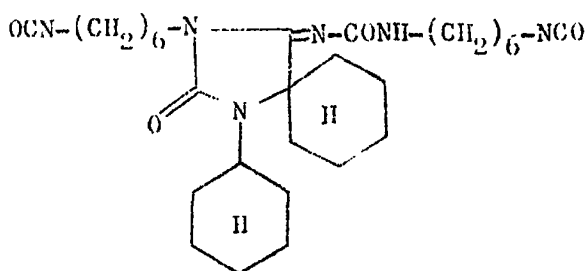
Ejemplo 26

15 840 g de hexametildisocianato (5 moles) se mezclan con 0,1 cc de trietilamina y 0,1 cc de octoato de cinc y a temperatura ambiente se gotean lentamente 103 g de
1-ciclohexilamino-1-ciano-ciclohexano (0,5 moles). Terminada la reacción exotérmica se calienta la mezcla de reacción
20 durante 10 minutos a 160^oC, se mezcla con 0,5 cc de cloruro benzoílico y después de enfriar se extrae con ciclohexano y éter de petróleo.

Se obtienen 253 g de un poliisocianato de la si-



siguiente constitución idealizada

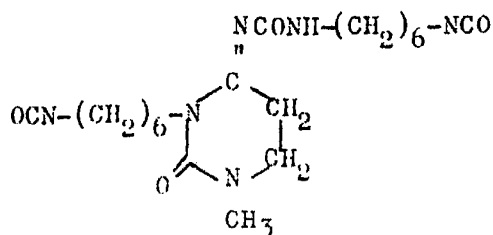


$\eta_{25^\circ\text{C}}$: 34 000 cP

NCO: calculado: 15,5 %, hallado: 16,0 %

5 Ejemplo 27

1680 g de hexametilendiisocianato (10 moles) se introducen en un matraz de 3 cuellos de 3 l de capacidad y en el plazo de 30 minutos se gotean 84 g de 3-metilamino-propionitrilo. La temperatura interior sube entonces hasta 52°C. Terminada la reacción exotérmica se le agregan a la mezcla de reacción 1 g de diazabicyclooctano y 1 cc de octoato de cinc y se calienta durante una hora a 160°C. Después de retirar el hexametilendiisocianato monómero por destilación en capa delgada se obtienen 380 g de poliisocianato de la siguiente constitución idealizada



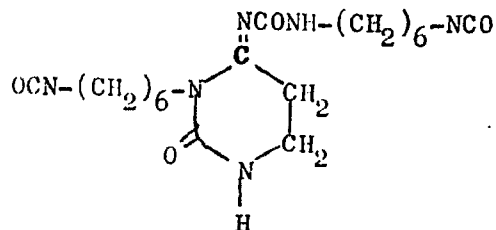
$\eta_{25^\circ\text{C}}$: 3852 cP



NCO: calculado: 20 %, hallado: 19,6 %

Ejemplo 28

5 Como descrito en el ejemplo 27 se hacen reaccionar 841 g de hexametildisocianato (5 moles) con 35,5 g de β -aminopropionitrilo (0,5 moles). A través de la etapa de úrea se obtienen 329 g de un poliisocianato de la siguiente constitución idealizada



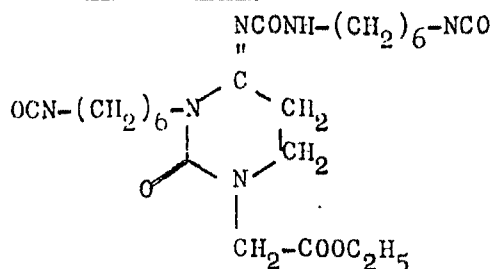
25°C : 3852 cP

10 NCO: calculado: 20,7 %, hallado: 20,4 %

Ejemplo 29

15 Como descrito en el ejemplo 27 se hacen reaccionar 504 g de hexametildisocianato (3 moles) con 46,8 g de N-cianetil-aminoacetato de etilo (0,3 moles). Antes de destilar en capa delgada se bloquean los catalizadores mediante adición de 0,5 cc de cloruro acético.

Se obtienen 150 g de un poliisocianato de la siguiente estructura idealizada





η_{25}^0 : 460 ct

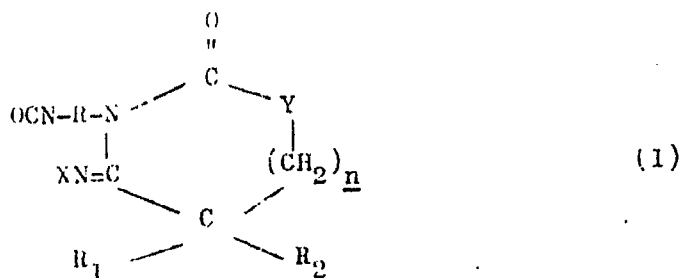
CO: calculado: 17,6 %, hallado: 17,4 %

N C 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 no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de isocianatos de fórmula



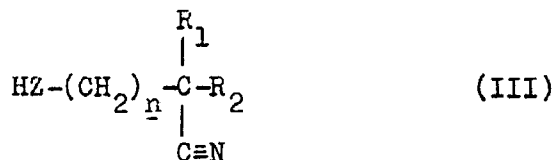
donde R significa un resto hidrocarburo alifático, en caso
 uado sustituido por grupos halógeno, C₁-C₄-alquilo, metoxi,
 15 nitro, C₁-C₄-carbalcoxi y/o nitrilo, con 2 a 12 átomos de
 carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 4 a 15
 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a
 15 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático
 con 7 a 15 átomos de carbono, Y significa -O- o -N(R₃)-,
 20 donde R₃ significa hidrógeno, un resto hidrocarburo alifáti-
 co con 1 a 4 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloa-
 lifático con 5 a 6 átomos de carbono, un resto fenilo o
 -CO-NH-R-NCO, n representa 0 ó 1, R₁ y R₂ son restos iguales



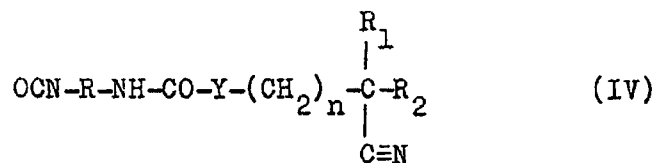
o diferentes y significan hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático, en caso cado sustituido por grupos halógeno, C₁-C₄-alquilo, metoxi, nitro, C₁-C₄-carbalcoxi o nitrilo, con 1 a 17 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 4 a 15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono, o donde R₁ y R₂ junto con el átomo de nitrógeno del anillo forman un anillo cicloalifático con 4 a 15 átomos de carbono y X significa hidrógeno o -CO-NH-R-NCO, caracterizado porque un diisocianato orgánico de fórmula (II)



se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (III)



a un producto de adición de fórmula (IV)



y a continuación este producto de adición se transforma por efectos de calor en presencia de cantidades en exceso del diisocianato de fórmula (II) en el producto final (I) deseado, donde R, n, R₁ y R₂ tienen el significado arriba indicado y Z significa -O- o -N(R₄)-, donde R₄ significa hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático con 1 a 4 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 6 átomos de carbono o un resto fenilo.



20 FEB.

2.- Procedimiento para la obtención de isocianatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta Memoria consta de 35 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 20 FEB.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GONZALEZ ACEBS Y MODEI
D. p. Firmador L. Goeta Escudador