



ESPAÑA

(19) ES	(1) NUMERO	(10) A1
(2)	<b>448203</b>	
(23)	FECHA DE PRESENTACION	
	<b>23 JUNIO 1976</b>	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 24 475.1	3 de junio de 1975	República Federal Alemana.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	<i>C07D//C08K</i>	

(54) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE 1,2,3,5-OXATIADIAZIN-2-DIOXIDO-4,6-DIONAS.

(71) SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)
Dr.Dieter Arit, Dr.Marcel Petinaux, Dr.Kurt Findeisen, Dr.Dieter Dieterich.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

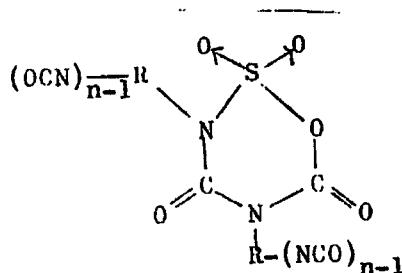
Ya es sabido que se obtienen derivados de 4,6-diaril-1,2,3,5-oxatiadiazina-2 si nitrilos se hacen reaccionar con  $\text{SO}_3$  (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, (1892), 25, 461). Asimismo es conocido que los ésteres de ácido ciánico en presencia de  $\text{SO}_3$  conducen a derivados de dióxido de 1,4-oxatia-2,5-diazina-4 (Publicación alemana DOS 1 670 764, Angew. Chemie, (1972), 1008).

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se obtienen nuevos derivados de 1,2,3,5-oxatiadiazina-2-dióxido N,N'-sustituidos si isocianatos de fórmula



donde R y n tienen los significados indicados más adelante, se hacen reaccionar con  $\text{SO}_3$  líquido o gaseoso, en caso dado diluido en gases inertes o también con compuestos orgánicos en los cuales el  $\text{SO}_3$  esté aditivamente ligado, en caso dado en un diluyente orgánico inerte, en la zona de temperaturas desde unos  $-30$  hasta  $+80^\circ\text{C}$ .

Objeto de la presente invención es por lo tanto un procedimiento para la obtención de compuestos de fórmula



donde R significa un resto hidrocarburo alifático, que en caso dado lleva un sustituyente halógeno o metoxi, ó un resto hidrocarburo cicloalifático, o un resto hidrocarburo aralifático, y

n representa un número entero de 1 a 4, que se caracteriza porque isocianatos de fórmula



5 donde R y n tienen el significado de arriba, se hacen reaccionar a  $-30$  hasta  $+80^{\circ}\text{C}$  con trióxido de azufre.

Los productos de la presente invención se pueden emplear como endurecedores latentes para resinas endurecedoras por ácido.

10 En el procedimiento de la presente invención se puede emplear el trióxido de azufre, como ya se ha indicado, en forma líquida o gaseosa, en caso dado diluido con gases inertes o también en forma de compuestos de adición fácilmente disociadores de  $\text{SO}_3$  con compuestos orgánicos capacitados para la adición de trióxido de azufre, o también en forma de  
15 disoluciones sencillas en disolventes inertes. Ejemplos de compuestos orgánicos que son adecuados para la adición reversible de trióxido de azufre son: piridina, dioxano, tetrahidrofurano, dietiléter ó dimetilformamida. Disolventes inertes adecuados son, especialmente, los hidrocarburos clorados, tales como, por  
20 ejemplo, cloruro metilénico, dicloroetano o tetrahidrofurano ó dióxido de azufre. Especialmente conveniente es el empleo de trióxido de azufre en forma gaseosa diluido en un gas inerte, tal como nitrógeno.

25 Reactantes en el procedimiento de la presente invención para el trióxido de azufre son los isocianatos de fórmula  $R(\text{NCO})_n$ , donde R y n tienen los significados anteriormente indicados. Preferentemente se emplean en el procedimiento de la presente invención los mono- ó diisocianatos ( $n = 1$  ó  $2$ ), pero con especial preferencia se emplean sin embargo los mono-

isocianatos ( $n = 1$ ). Preferentemente significa R un resto hidrocarburo alifático con 1 a 6 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 10 átomos de carbono ó un resto hidrocarburo aralifático con 7 a 8 átomos de carbono. Con especial preferencia representa R, en el caso de  $n = 1$ , un resto hidrocarburo alifático con 1 a 6 átomos de carbono, un resto ciclohexílico o bencílico; en el caso de  $n = 2$  el resto, tal y como se obtiene por eliminación de los grupos isocianato de hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano o uno de los xililendiisocianatos isómeros.

El principio del procedimiento de la presente invención se puede trasladar sin embargo también a aquellos isocianatos  $R(NCO)_n$  que presentan sustituyentes arbitrarios inertes bajo las condiciones de reacción, tales como por ejemplo, grupos dialquilamino, acilamino, nitro, aroxi, aciloxi, carbonilo, carboxilo, carboxilato, carboxilamida, sulfonilo, sulfonato, sulfonamida, acilo, ciano, rodanuro, alquilmercapto, arilmercapto ó acilmercapto. El procedimiento de la presente invención se puede realizar en principio también con aquellos isocianatos  $(R(NCO))_n$  en los cuales R significa un resto hidrocarburo sustituido por halógeno o alcoxi, cicloalifático ó aralifático. En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear en principio también los isocianatos que lleven anillos heterocíclicos, bajo la condición de que esté presente, como mínimo, un grupo isocianato alifática ó bien cicloalifáticamente ligado.

Ejemplos de isocianatos  $R(NCO)_n$  adecuados para el procedimiento de la presente invención son metilisocianato, etilisocianato, n-hexilisocianato, n-dodecilisocianato,

n-estearilisocianato, 6-clorohexilisocianato, ciclohexilisocianato, 2-norbornilmetilisocianato, bencilisocianato, metaximetilisocianato, etilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, ciclobutan-5 1,3-diisocianato, ciclopentan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, hexahidro-1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetandiisocianato asi como orto-, meta-, para-xililendiisocianato, ó también los tri- ó tetraisocianatos, tales 10 como, por ejemplo, 4,4',4,2'-triisocianato-triciclohexilmetano ó 2,2',4,4'-tetraisocianato-3,3'-dimetil-diciclohexilmetano.

Especialmente al emplear monoisocianatos se pueden utilizar en el procedimiento de la presente invención 15 también dos isocianatos distintos simultaneamente o consecutivamente.

En el procedimiento de la presente invención se forman entonces por adición del trióxido de azufre en dos 20 grupos isocianato los nuevos compuestos de la presente invención mencionados al principio con su fórmula. Los compuestos según la presente invención preferentes o bien especialmente preferentes son aqui aquellos que se forman de los isocianatos preferentes o bien especialmente preferentes mencionados.

En el procedimiento de la presente invención se dimensiona la cantidad del trióxido de azufre a emplear 25 preferentemente de manera que por mol de isocianato  $R(NCO)_n$  correspondan unos 0,5 hasta 0,6 moles de trióxido de azufre.

La realización del procedimiento de la presente invención es de los mas sencillo. El isocianato de parti- 30 da a sulfonar se disuelve por lo general en uno de los disolven-

tes inertes mencionados anteriormente como ejemplos y a -30 hasta +80°C, preferentemente a -20 hasta +20°C se mezcla íntimamente con el trióxido de azufre o bien producto de adición de trióxido de azufre. Aquí es posible presentar tanto el isocianato como también el trióxido de azufre y agregar el correspondiente reactante. Los compuestos de la presente invención o bien se precipitan, después de lo cual se aíslan por succión, o se quedan disueltos en el diluyente, en cuyo caso se pueden obtener por separación por destilación del disolvente por lo general como sustancias cristalinas.

Los nuevos compuestos de la presente invención especialmente los compuestos de la invención libres de grupos isocianato, son valiosos endurecedores latentes para resinas de aminoplasto y fenoplasto, tales como resinas de melamina-formaldehído, resinas de úrea-formaldehído ó resinas de fenol-formaldehído, ó también sus mezclas con poliéter- ó poliéster-polióles. Las resinas combinadas con los nuevos compuestos se destacan aquí por una mayor velocidad de endurecimiento a temperatura más elevada, pero sin embargo mayores tiempos de procesamiento que las resinas combinadas con los endurecedores usuales a temperatura ambiente. Una ventaja especial de los compuestos de la presente invención que llevan grupos isocianato en comparación con los conocidos endurecedores ácidos consiste en que el mismo diisocianato liberado al calentar actúa asimismo como endurecedor. Por lo tanto se puede realizar un endurecimiento ácido-isocianato combinado.

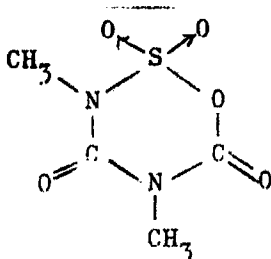
Los compuestos de la presente invención obtenidos de poliisocianatos se emplean además como poliisocianatos reactivos que reaccionan con compuestos de bajo o de alto peso molecular que contienen hidrógeno activo, bajo formación

de poliuretanos o bien poliúreas o poliuretano-poliúreas contienen heterociclos que, bajo apertura de anillo bajo calor se pueden reticular con otros compuestos que lleven átomos de hidrógeno reactivos con respecto a grupos isocianato.

5 Debido a su carácter polar, o bien a su capacidad de disociar trióxido de azufre y dióxido de carbono, los productos obtenidos de di- o bien poliisocianatos y trióxido de azufre son especialmente adecuados para la preparación de sistemas compuestos inorgánico-organicos, por ejemplo, en combinación con soluciones acuosas de silicato alcalino y/o (sus-  
10 pensiones) de materiales de carga.

#### Ejemplo 1

57 g (1 mol) de metilisocianato se disuelven en 300 cc de 1,2-dicloroetano seco. En la superficie de esta  
15 mezcla fuertemente agitada se conduce a  $-5$  hasta  $+5^{\circ}\text{C}$  una corriente de  $\text{SO}_3$ /nitrógeno que se obtiene por evaporación a  $130^{\circ}\text{C}$  de 22 cc (0,525 moles) de  $\text{SO}_3$  recién destilado en una corriente de nitrógeno. La cantidad de nitrógeno se regula de manera que no salga ningún  $\text{SO}_3$  del recipiente de reacción. La  
20 mezcla de reacción clara obtenida se evapora, quedando 79 g (= 80 % de rendimiento en bruto) de un aceite amarillo claro. La destilación a  $90$  hasta  $100^{\circ}\text{C}/0,3$  m Hg da la N,N'-dimetil-1,2,3,5-oxatiadiazin-2-dióxido-4,6-diona



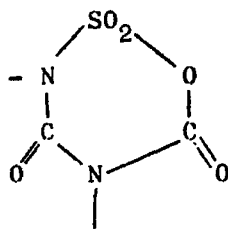
como producto cristalino blanco recristalizable en cloroformo.  
P.f. 54 a 56°C.

La estructura de este producto y también la de los siguientes está asegurada por el análisis elemental y el método de análisis físico (Espectros IR, KR, MS).

Análisis:	C %	H %	N %	O %	S %
Calculado:	24,7	3,1	14,4	41,3	16,5
Encontrado:	24,7	3,1	14,4	41,7	16,4

Comprobaciones espectroscópicas:

Espectro IR: Las absorciones intensas características para la agrupación



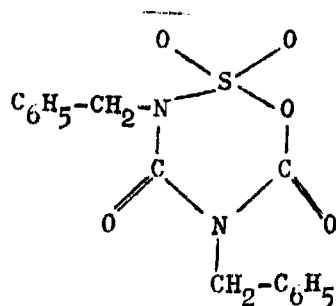
se encuentran en 1730  $\text{cm}^{-1}$  y 1810  $\text{cm}^{-1}$

Espectro MS: El mol-Peak  $m/e = 194$  es simultáneamente el base/peak. El proceso de fragmentación corresponde claramente a la estructura indicada.

Espectro KR en  $\text{CDCl}_3$ : Singlet en 3,41 ppm.

### Ejemplo 2

Análogo al ejemplo 1 se obtiene de 66 g (0,5 mol) de bencilisocianato y 10,2 cc (0,25 mol) de  $\text{SO}_3$  recién destilado, después de evaporar el disolvente, un residuo oleaginoso con proporción en sólidos sin disolver. Después de separar estos últimos quedan 48 g (= 56 % de rendimiento) de la N,N'-dibencil-1,2,3,5-oxatiazin-2-dióxido-4,6-diona



como aceite espeso que con el tiempo cristaliza totalmente.

P.f. 82 - 84°C (CCl<sub>4</sub>).

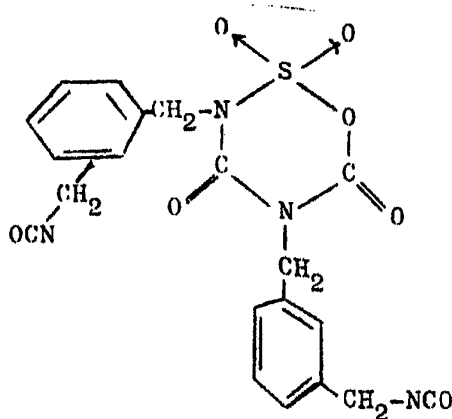
Análisis:	C %	H %	N %	O %	S %
5 Calculado:	55,5	4,0	8,1	23,1	9,3
Encontrado:	55,5	4,1	8,3	22,6	9,2

El espectro IR muestra las dos bandas características en 1735 y 1810 cm<sup>-1</sup>.

10 En el espectro MS están el mol-peak en m/e = 346 y los fragmentos de él derivado en concordancia con la estructura indicada.

### Ejemplo 3

Análogo al ejemplo...1 se obtiene de 0,5 mol de meta-xililendiisocianato y 0,25 mol de SO<sub>3</sub> la

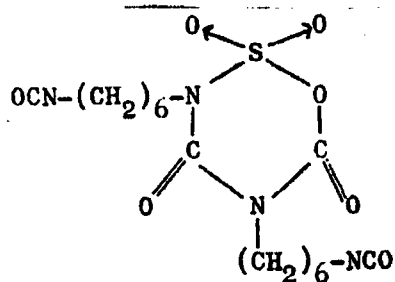


15 en un rendimiento del 40 % como aceite solidificante que bajo vacío a partir de 150°C vuelve a disociar el diisocianato de

partida.

Ejemplo 4

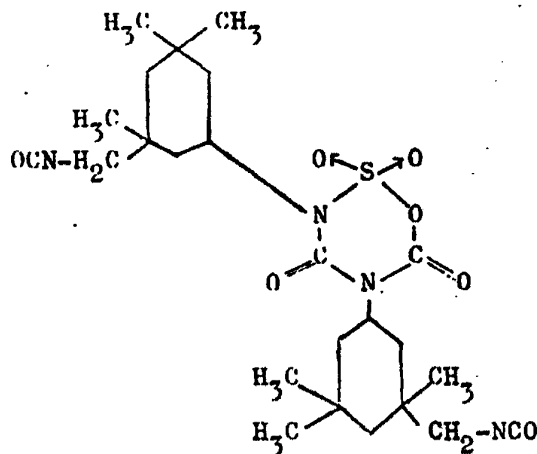
Análogo al ejemplo 1 se obtiene de 0,5 mol de 1,6-hexametilendiisocianato y 0,25 mol de  $\text{SO}_3$  la



en un rendimiento del 80 % como aceite viscoso.

Ejemplo 5

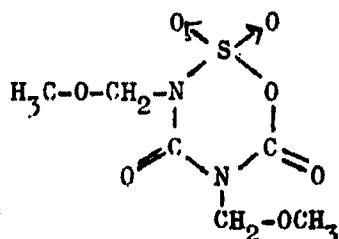
10 Análogo al ejemplo 1 se obtiene de 0,5 mol de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato y 0,25 mol de  $\text{SO}_3$  el siguiente derivado en un rendimiento del 50 %



Ejemplo 6

88 g (1 mol) de metoximetilisocianato se hacen reaccionar según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 con 21 cc (0,5 mol) de  $\text{SO}_3$  en 300 cc de 1,2-dicloroetano permi-

tiendo el espectro IR de la mezcla de reacción clara obtenida deducir la presencia del siguiente derivado:



### Ejemplo 7

5 Para demostrar la utilidad de los compuestos de esta clase de sustancias como endurecedores latentes se realizaron los siguientes ensayos:

1) Las mezclas de 30 partes en peso de una resina de melamina-formaldehído endurecible por ácido, usual en el mercado, y 70 partes en peso de poliésterpoliol del índice OH 173 de ácido ftálico/ácido isoftálico/1,6-hexandiol/trimetilolpropano y 1 parte en peso del compuesto de la presente invención del ejemplo 1 ó bien 1 parte en peso de ácido p-toluenosulfónico se aplican en un espesor de capa de 1 mm sobre dos placas de acero. El tiempo de procesamiento de estas mezclas de resina ascendió a temperatura ambiente a unas 60 horas con el catalizador obtenido según el ejemplo 1 y a unas 36 horas con ácido para-toluenosulfónico.

2) Las mismas mezclas de resinas, pero con solo unas 0,5 partes en peso de ambos catalizadores endurecen a 100° C en el mismo periodo de tiempo de 1 hora.

### Ejemplo 8

A una solución de 80 g de trióxido de azufre en 300 cc de cloruro metilénico seco se gotean bajo enfriamien-

to a  $-20^{\circ}\text{C}$  114 g de metilisocianato. A continuación se sigue  
 agitando durante 3 horas a temperatura ambiente. Después de re-  
 tirar el disolvente en vacío queda un aceite que cristaliza al  
 agregar tetraclorocarbano y éter de petróleo. Rendimiento: 165  
 5 g (85 % de la teoría), p.f.  $54^{\circ}\text{C}$ .

En forma análoga se obtienen:

de etilisocianato: N,N'-di-etil-1,2,3,5-oxatiadiazin-2,2-  
 dióxido-4,6-diona

p.eb.  $85^{\circ}\text{C}/0,2$  Torr

10 de n-propilisocianato: N,N'-di-n-propil-1,2,3,5-oxatiadiazin-  
 2,2-dióxido-4,6-diona

p.eb.  $90^{\circ}\text{C}/0,25$  Torr

de ciclohexilisocianato: N,N'-di-ciclohexil-1,2,3,5-oxatiadia-  
 zin-2,2-dióxido-4,6-diona.

15 Ejemplo 9

Si trabajando según el procedimiento del ejem-  
 plo 8 a la solución de trióxido de azufre se le agregan prime-  
 ramente 1 mol de metilisocianato y a continuación 1 mol de  
 n-propilisocianato se obtiene la N-metil-N'-n-propil-1,2,3,5-  
 20 oxatiadiazin-2,2-dióxido-4,6-diona. P.eb.  $100^{\circ}\text{C}/0,4$  Torr.

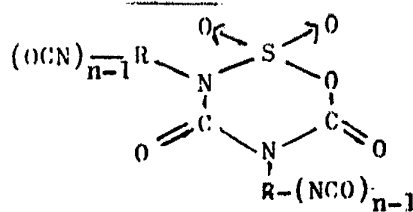
N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del  
 invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe  
 hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas  
 25 son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no al-  
 teren su principio fundamental.

Rg

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de derivados de 1,2,3,5-oxatiadiazin-2-dióxido-4,6-dionas de fórmula



5 donde R significa un resto hidrocarburo alifático, en caso de llevar un sustituyente halógeno o metoxi, o un resto hidrocarburo cicloalifático ó un resto hidrocarburo aralifático y n representa un número entero de 1 a 4, caracterizado porque isocianatos de fórmula



donde R y n tienen el significado arriba indicado, se hacen reaccionar a  $-30$  hasta  $+80^{\circ}\text{C}$  con trióxido de azufre.

2. Procedimiento para la obtención de derivados de 1,2,3,5-oxatiadiazin-2-dióxido-4,6-dionas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

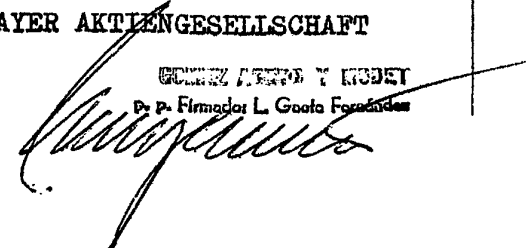
15

Esta memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 MAYO 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GONZÁLEZ MARTÍN Y ROBAY  
 P. Firmados L. Gósta Fernández



13