



ESPAÑA

10 ES	11 462807	10 A1
	12	
	FECHA DE PRESENTACION	
	30 SET. 1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 44 640.2	2 de Octubre de 1976	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C; C09G	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIISOCIANATOS

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Manfred Bock Josef Pedain

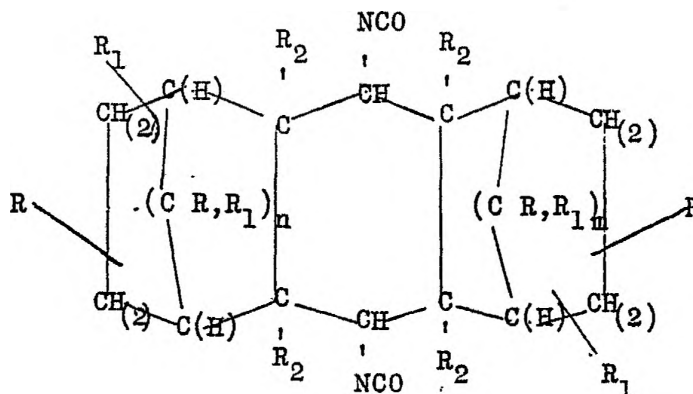
73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
Gomez-Acebo

Hasta ahora no se han dado a conocer para la preparación de materiales sintéticos de poliuretano sólidos a la luz diisocianatos adecuados con grupos isocianato cicloalifáticamente enlazados que tengan un punto de fusión bajo, que debido a una presión de vapor baja sean ampliamente compatibles fisiológicamente y que además se puedan obtener en forma sencilla y económica sin etapas de procedimiento costosas, tal como por ejemplo, hidrogenación de compuestos aromáticos. Tales diisocianatos se ponen ahora a disposición mediante la presente invención. Sorprendentemente se ha descubierto que de p-benzoquinona y derivados de p-benzoquinona, dienos sencillos y amoniaco bajo aminación reductiva se obtienen nuevas diaminas que por fosgenación, en si conocida, se pueden transformar en los correspondientes diisocianatos según la presente invención.

Los nuevos diisocianatos de la presente invención no solo representan valiosos productos de partida para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano sino que de por si mismos son valiosos adhesivos para papel en forma de dispersiones acuosas, sin ulterior modificación química.

Objeto de la presente invención son, por lo tanto los diisocianatos de fórmula



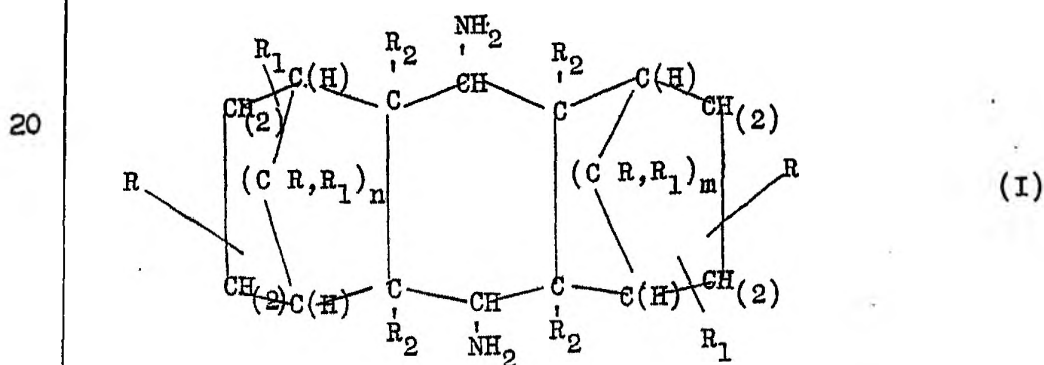
donde n y m son iguales o diferentes y significan 0, 1 ó 2 y preferentemente 0 ó 1, R , R_1 y R_2 son iguales o diferentes y significan hidrógeno ó grupos CH_3 , donde en el puente alquileo $-(\text{C } R, R_1)-R$ y R_1 significan preferentemente hidrógeno.

5 Objeto de la presente invención es también un procedimiento para la obtención de estos diisocianatos que se caracteriza porque las correspondientes diaminas se someten a la reacción de fosgenación en sí conocida.

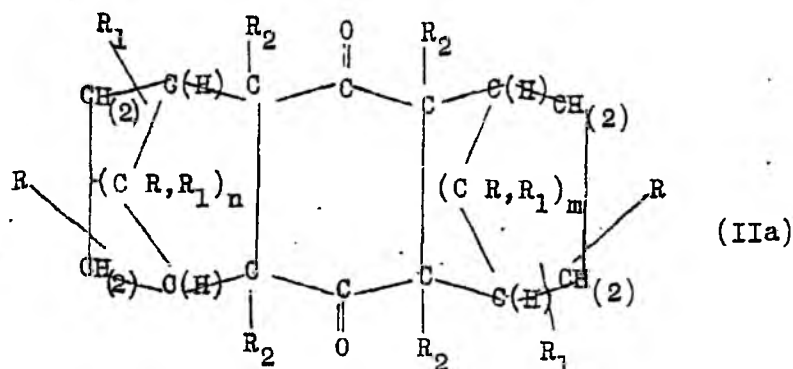
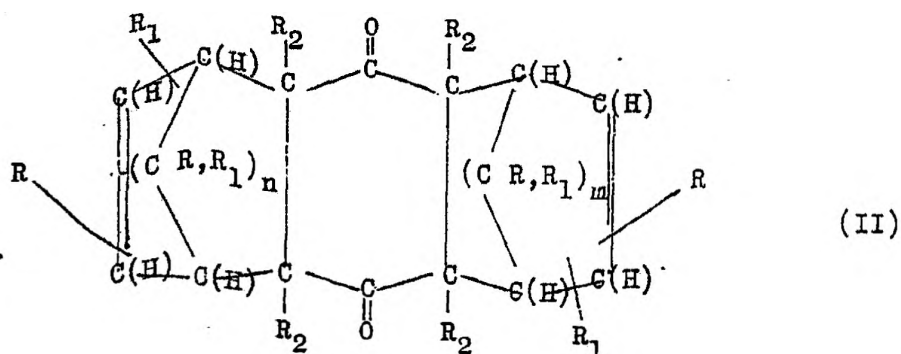
10 Objeto de la invención es también el empleo de los nuevos diisocianatos, en caso dado en forma bloqueada con agentes bloqueadores para grupos isocianato, como componente isocianato en la obtención de materiales sintéticos de poliuretano según el procedimiento de polimerización de isocianato.

15 Objeto de la presente invención es finalmente también el empleo de los nuevos diisocianatos en forma de dispersiones acuosas como agente encolador de papel.

Las diaminas a emplear en el procedimiento de la presente invención para la obtención de los diisocianatos de la presente invención, de fórmula I



donde n , m , R , R_1 y R_2 tienen los significados arriba indicados, se obtienen por reacción de hidrogenación en presencia de amoníaco de los compuestos de fórmula II ó bien IIa



donde n , m , R , R_1 y R_2 tienen los significados arriba indicados.

5 La reacción de hidrogenación de los compuestos de fórmula general II va acompañada de una aminación reductiva de los grupos CO y de una adición de hidrógeno a los enlaces dobles C=C. La reducción se efectúa en presencia de 2 - 30 moles de NH_3 por mol del compuesto II, en especial 3 - 15 moles de NH_3 por mol del compuesto II, a 30 - 180°C y 5 - 200 bar de H_2 , especialmente 60 - 150°C y 30 - 150 bar de H_2 .

15 Aquí se emplean los catalizadores de hidrogenación usuales. Catalizadores de hidrogenación adecuados son por ejemplo los catalizadores que en forma metálica u oxidada contienen un elemento o elementos del grupo VIII del sistema periódico. El componente catalíticamente activo se puede emplear sin soporte o estar aplicado sobre un soporte. Soportes para los componentes activos son, por ejemplo, arcillas, car-

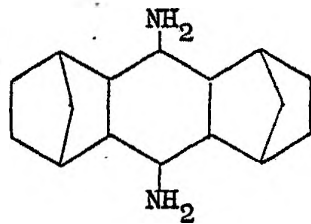
bón, tierra de infusorios, betonita, amianto, ácido silícico u óxido de zinc. Catalizadores adecuados son, por ejemplo, los catalizadores de níquel, cobalto, rodio, rutenio y platino, tal como por ejemplo níquel Raney, cobalto Raney, níquel sobre tierra de infusorios con un contenido en níquel hasta un 60 % en peso, óxido de cobalto sobre tierra de infusorios, cromita de níquel, platino sobre carbón con un contenido en Pt de un 0,1 hasta 5 % en peso. La hidrogenación se puede realizar en un disolvente, pero también libre de disolvente. Disolventes adecuados para la hidrogenación en solución son los alcoholes, éteres, éteres cíclicos, tales como tetrahidrofurano y dioxano, hidrocarburos, tales como ciclohexano, benceno, tolueno y xileno. Puede ser ventajoso emplear una mezcla de disolventes. Una ventaja especial del procedimiento es que la aminación reductiva se puede realizar en el mismo disolvente en el que se obtuvo el producto de adición según Diels-Alder.

En la obtención del compuesto según Diels-Alder saturado de fórmula IIa se hidrogena análogo a las instrucciones del método de K. Alder y G. Stein, *Annalen der Chemie*, 501, (1933), páginas 285, 286, 288, 289 y 293, en un disolvente inerte, tal como alcohol etílico, por ejemplo, con paladio coloide a temperatura ambiente bajo atmósfera de hidrógeno, donde, manteniéndose los grupos ceto, se abren los enlaces dobles C=C. Las dicetonas saturadas IIa se aminan a continuación en forma reductiva. En un procedimiento especial se pueden realizar ambas reacciones de hidrogenación consecutivamente en un procedimiento en un solo recipiente (one shot), donde en la forma indicada primeramente se aminan reductivamente los enlaces dobles C=C de los compuestos de partida II y a continuación, sin elaboración intermedia de esta etapa en el

mismo disolvente, aminor reductivamente los grupos ceto.

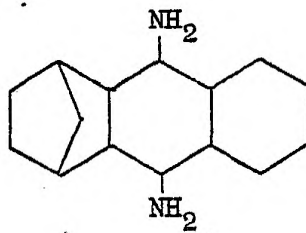
Este procedimiento de etapas intermedias es preferible al procedimiento de una sola etapa arriba descrito cuando se dé valor una hidrogenación cuantitativa de los enlaces dobles olefínicos.

Representantes preferentes de compuestos de partida I adecuados según la presente invención son, por ejemplo: 9,10-diamino-1,4:5,8-dimetano-tetradecahidroantraceno (III)



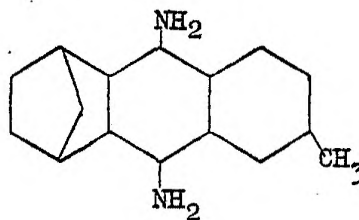
(III)

10 9,10-diamino-1,4-metano-tetradecahidroantraceno (IV)



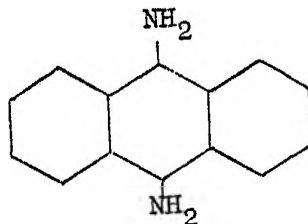
(IV)

9,10-diamino-1,4-metano-6-metil-tetradecahidroantraceno (V)



(V)

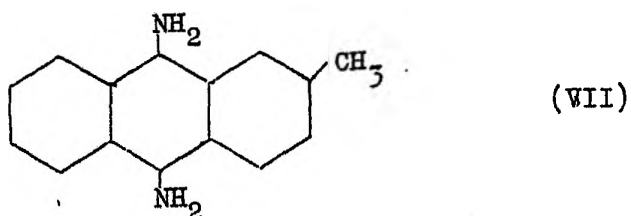
9,10-diamino-tetradecahidroantraceno (VI)



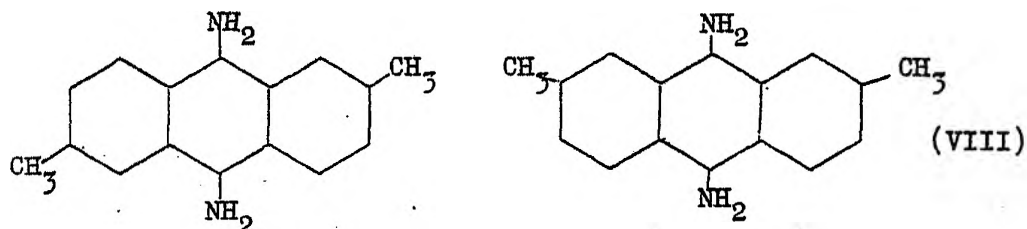
(VI)

15

9,10-diamino-2-metil-tetradecahidroantraceno (VII)



9,10-diamino-2,6 (ó 2,7)-dimetil-tetradecahidroantraceno (VIII)



5 Asimismo adecuados, pero menos preferentes, serían los correspondientes compuestos que lleven puentes etano, tales como, por ejemplo, 9,10-diamino-1,4:5,8-dietano-tetradecahidroantraceno ó 9,10-diamino-1,4-etano-tetradecahidroantraceno.

10 Los productos intermedios II se obtienen según la reacción de Diels-Alder en sí conocida, por ejemplo, como sigue:

15 1 mol de p-benzoquinona o una quinona sustituida por metilo se hace reaccionar a presión normal y temperaturas entre 20 y 150°C en un disolvente inerte, preferentemente en tolueno ó metanol, a temperaturas entre 50 y 100°C con 2 moles del dieno correspondiente. El producto de Diels-Alder cristaliza después de enfriar de la solución de reacción o se obtiene por separación por destilación si se ha empleado un mayor exceso

20 de disolvente. Este procedimiento es ventajosamente adecuado en la reacción de las mencionadas quinonas con ciclohexadieno-1,3 ó ciclopentadieno.

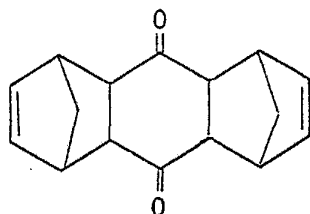
Las reacciones se pueden realizar también bajo presión autógena en el reactor, particularmente en el caso de butadieno, 1- (ó 2)-metilbutadieno ó 2,3-dimetilbutadieno, efectuándose la adición en un disolvente inerte, tal como tolueno o metanol, a temperaturas entre 50 y 180°, preferentemente 120 y 170°C. Según las condiciones de concentración se obtiene el producto en forma cristalina o como solución, de la que se aísla por separación por destilación del disolvente.

Para la preparación de productos según Diels- Alder mixtos se añade según el procedimiento mencionado (sin presión o bajo presión autógena) primeramente 1 mol de dieno a la quinona y a continuación - bien después del aislamiento del producto de monoaddición o convenientemente sin elaboración intermedia de esta etapa - otro mol de otro dieno bajo condiciones normales o en el reactor bajo las condiciones indicadas para el procedimiento en cuestión (disolvente, temperatura). La elaboración de los productos de reacción se efectúa como se ha indicado.

Como dienófilos para la obtención de las sustancias de partida (II) se emplean, por ejemplo, p-benzoquinona y quinonas sustituidas por metilo, preferentemente 2-metilbenzoquinona, 2,2-dimetilbenzoquinona, 2,5-dimetilbenzoquinona y 2,6-dimetilbenzoquinona. Como dienos entran en consideración, por ejemplo, los siguientes productos: ciclopentadieno, metil- y dimetilciclopentadieno (Monatshefte für Chemie 89, 748 - 753 (1958)), ciclohexadieno-1,3, 1-metilbutadieno, 2-metilbutadieno y 2,3-dimetilbutadieno.

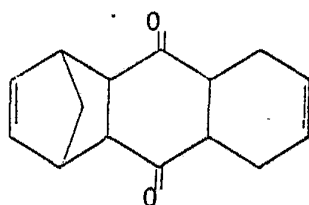
Productos previos preferentes para la obtención de las diaminas a emplear para la preparación de los diisocianatos de la presente invención son, por ejemplo:

1,4:5,8-dimetano-1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-octahidroantraquinona
(IX)



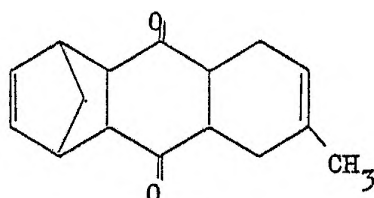
(IX)

1,4-metano-1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-octahidroantraquinona (X)



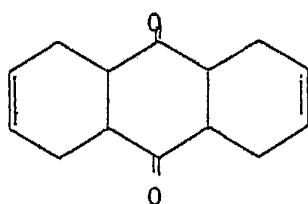
(X)

2-metil-5,8-metano-1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-octahidroantraquinona
(XI)



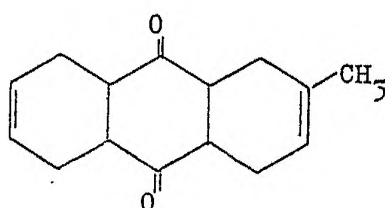
(XI)

1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-octahidroantraquinona (XII)



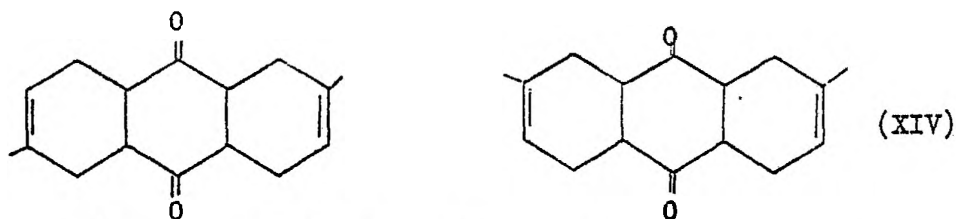
(XII)

2-metil-1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-octahidroantraquinona (XIII)



(XIII)

los estereoisómeros 2,6 (ó 2,)-dimetil-1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-octahidroantraquinona (XIV)



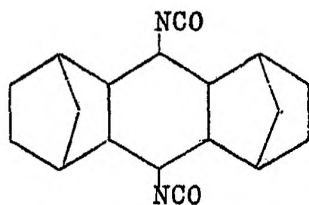
asi como las correspondientes dicetonas saturadas.

5 En el procedimiento de la presente invención se transforman los productos de partida (I) a emplear según la presente invención en forma en si conocida por una reacción de fosgenación en los correspondientes diisocianatos de la presente invención. Aquí se puede proceder, por ejemplo, como
10 sigue:

En una solución de fosgeno en un disolvente adecuado, tal como por ejemplo clorobenceno, se gotea bajo agitación, preferentemente a -20 hasta $+5^{\circ}\text{C}$ la diamina, asimismo disuelta en un disolvente adecuado, tal como por ejemplo,
15 clorobenceno. Después se calienta bajo introducción de fosgeno la mezcla de reacción lentamente hasta hervir el disolvente. La reacción se continúa hasta que se disponga de una solución clara. El diisocianato se obtiene de ésta por destilación. Como disolventes para la fosgenación son adecuados
20 los halógenoalcanos y halogenocicloalcanos, así como los aromatos halogenados, preferentemente clorobenceno y o-diclorobenceno.

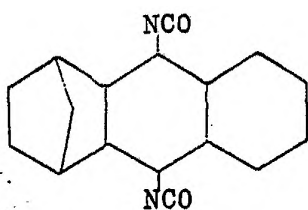
Según estas instrucciones de procedimiento generales se forman de las diaminas mencionadas como ejemplo
25 los correspondientes diisocianatos preferentes según la presente invención, esto es:

9,10-diisocianato-1,4:5,8-dimetano-tetradecahidroantraceno
(XV)



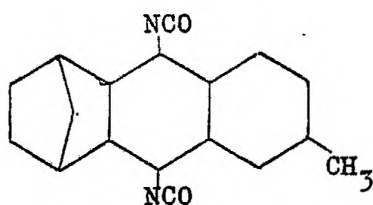
(XV)

9,10-diisocianato-1,4-metano-tetradecahidroantraceno (XVI)



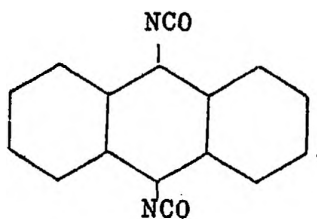
(XVI)

9,10-diisocianato-1,4-metano-6-metil-tetradecahidroantraceno
(XVII)



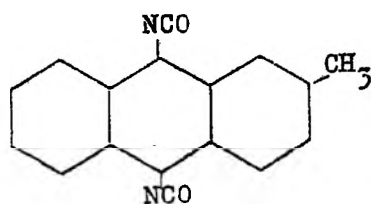
(XVII)

9,10-diisocianato-tetradecahidroantraceno (XVIII)



(XVIII)

9,10-diisocianato-2-metil-tetradecahidroantraceno (XIX)

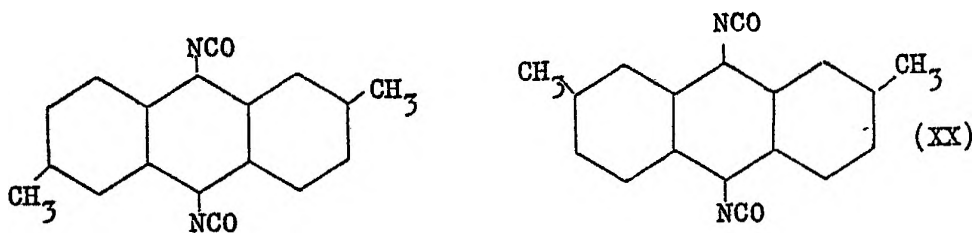


(XIX)

5

10

9,10-diisocianato-2,6(ó 2,6)-dimetil-tetradecahidroantraceno
(XX)



o bién de las disminas arriba indicadas como ejemplo, que lle-
5 van puentes etano correspondientes, los diisocianatos de la
presente invención que llevan puentes etano, pero sin embargo
menos preferentes.

Los diisocianatos según la presente invención
presentan, además de las ventajas ya mencionadas al principio
10 en especial también una solubilidad muy buena en hidrocarbu-
ros alifáticos. Los poliuretanos o bien las poliuretano-poli-
úreas obtenidos de ellos muestran asimismo una mejor solubi-
lidad que los correspondientes poliuretanos o bien poliure-
tanúreas que se han obtenido, por ejemplo, de 4,4'-diisociana-
15 to-diciclohexilmetano.

En la obtención de los poliuretanos se pueden
hacer reaccionar los diisocianatos de la presente invención
tanto como tales como también en forma bloqueada con agentes
bloqueadores para grupos isocianato con los reactantes para
20 poliisocianatos conocidos en la química de los poliuretanos.
Los nuevos diisocianatos son especialmente adecuados para la
preparación de lacas de poliuretano.

Como agentes bloqueadores son adecuados, por
ejemplo, los fenoles, tales como fenol, cresol, isononilfenol,
25 las oximas, tales como butanonoxima, benzofenonoxima, lacta-
mas, tal como caprolactama, los alcoholes, tal como metanol,

acetoacetato , malonato y mercaptanos. También se pueden utilizar los productos de adición de bisulfito de los isocianatos de la presente invención.

5 Para la obtención de tales diisocianatos bloqueados de los diisocianatos de la presente invención se procede en analogía a los procedimientos en si conocidos para la obtención de poliisocianatos bloqueados.

10 Reactantes para los poliisocianatos de la presente invención, o bien para los correspondientes poliisocianatos bloqueados son, por ejemplo, los compuestos con dos átomos de hidrogeno como mínimo reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular por regla general de 400 - 10.000. Entre estos se entienden además de los compuestos que llegan grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos que llevan dos a ocho grupos hidroxilo, especialmente aquellos del peso molecular 800 - 10.000, preferentemente 1.000 - 6.000, por ejemplo, los poliésteres, poliéteres, polioésteres, poliacetales, policarbonatos, poliésteremidas, 15 polimeros que contienen como mínimo 2, por regla general 2 - 8, preferentemente 2 - 4 grupos hidroxilo, tal y como son en si conocidos para la obtención de poliuretanos homogeneos y celulares.

25 Los poliésteres que llevan grupos hidroxilo que entran en consideración son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y; en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente divalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los corres 30

pondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de estos sean mencionados: ácido adípico, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden llevar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También se pueden emplear los poliésteres de lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona ó ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicapróico.

Además de tales polihidroxioliésteres, que representan unos reactantes especialmente preferentes para los diisocianatos de la presente invención, entran también en consideración los polihidroxioliésteres en si conocidos en la química de los poliuretanos como reactantes para los nuevos diisocianatos. Ejemplos de tales polihidroxioliésteres son los poliésteres que llevan como mínimo dos, por regla general dos hasta ocho, preferentemente dos hasta tres grupos hidroxilo, de la clase en si conocida, y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, consigo mismos, por ejemplo, en presencia

de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, a componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes ó aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, amoniaco, etanolamina, etilendiamina. También son adecuados los poliésteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se forman, por ejemplo, por polimerización de etireno, acrilonitrilo en presencia de poliésteres (patentes US 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695, patente alemana 1 152 536), asimismo los polibutadienos que llevan grupos OH ó policarbonatos.

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

Representantes de estos compuestos a emplear según la presente invención se describen, por ejemplo, en High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, Londres, tomo I, 1962, páginas 32 - 42 y páginas 44 - 54, y tomo II, 1964, páginas 5 - 6 y 198 - 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtles, Carl-Hanser-Verlag München, 1966, por ejemplo, en las páginas 45 - 71.

Como reactantes para los diisocianatos de la presente invención también entran en consideración los polímeros de vinilo que llevan grupos hidroxilo. Entre estos sean entendidos los conocidos productos que llevan copolímeros de monómeros que llevan grupos hidroxilo, etilénicamente insatu-

rados, con otros compuestos etilénicamente insaturados, tales como, por ejemplo, ésteres etilénicamente insaturados e hidrocarburos. Sean mencionados especialmente los copolímeros que contienen los siguientes monómeros hidroxílicos: los mono- o polihidroxi alquilmaleatos y -fumaratos, tales como hidroxietil fumarato y similares, acrilatos conteniendo grupos hidroxilo, y los metacrilatos, tales como trimetilolpropanmonometacrilato, 2-hidroxietilacrilato y metacrilato, 2- (ó 3)-hidroxipropilacrilato y metacrilato, 4-hidroxibutilacrilato y metacrilato, así como también los compuestos hidroxilvinílicos, tal como hidroxieterviniléter y alcohol alílico.

Co-monómeros para la obtención de los mencionados copolímeros son, por ejemplo, metilmetacrilato, etilmetacrilato, metilacrilato, etilacrilato.

Como co-monómeros se pueden emplear también los hidrocarburos monocéfínicos e hidrocarburos clorados, tales como estireno, α -metilestireno, α -cloroestireno y los nitrilos monocéfínicos, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Además se pueden emplear en las lacas también polímeros que contengan grupos ácido y que se hayan formado por copolimerización de ácidos insaturados, tales como ácido maléico, ácido acrílico y ácido metacrílico.

Los nuevos diisocianatos de la presente invención ó bien los correspondientes diisocianatos bloqueados se pueden combinar en su empleo según la presente invención en las lacas de poliuretano de dos componentes, no solo con los compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular mencionados sino también con polioles de bajo peso molecular arbitrarios del peso molecular entre 62 y 400. Frecuentemente se recomien-

5 da emplear mezclas de los compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular mencionados y de tales compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular. La proporción NCO/OH en las lacas de poliuretano de dos componentes se encuentre por lo general entre 0,8 : 1 y 1,2 : 1.

10 Compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular, dentro del margen de peso molecular indicado, adecuados son especialmente los dioles y/o trioles con grupos hidroxilo alifática o cicloalifáticamente enlazados, tales como por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, hexametilendiol, trimetilolpropano, glicerina, trihidroxihexanos, 1,2-dihidroxiciclohexano ó 1,4-dihidroxiciclohexano. Asimismo son adecuados los polioles de bajo peso molecular que llevan grupos éter, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol ó tetrapropilenglicol.

15 Fundamentalmente se pueden emplear mezclas arbitrarias de los compuestos polihidroxílicos anteriormente mencionados siempre que los distintos componentes sean compatibles entre si.

20 Las lacas obtenidas empleando según la presente invención los nuevos diisocianatos o bien los correspondientes diisocianatos bloqueados se destacan, ante todo, porque sin formación de burbujas se pueden elaborar libres de disolvente a recubrimientos sólidos a la luz con excelentes propiedades mecánicas.

25 El empleo simultáneo de agentes absorbentes o destructores del agua - por lo general - no es necesario para la preparación de las mezclas de laca. Las lacas de la presente invención se pueden combinar en la forma usual con los gru-

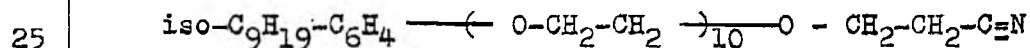
pos utilizados en la industria de las lacas, con pigmentos y materiales de carga.

5 Naturalmente también es posible utilizar aditivos y otras materias primas para lacas y/o agentes auxiliares para lacas, por ejemplo, éster de celulosa, agentes diluyentes, plastificantes, aceites de silicona, resinas y otros materiales usuales.

10 Para ajustar la reactividad de las lacas de poliuretano se pueden emplear simultáneamente los catalizadores en si conocidos.

15 Las lacas se pueden aplicar según todos los métodos usuales, tales como por ejemplo, abrocha, pulverización inmersión etc. sobre los sustratos a recubrir. Son especialmente adecuadas para el recubrimiento de sustancias arbitrarias, de manera, metal, material sintético y otros materiales.

20 Dos nuevos diisocianatos de la presente invención no solo representan valiosos productos intermedios para la preparación de poliuretanos, sino que sin ulterior modificación química son adecuados en forma de dispersión acuosa como agente encolador de papel. Para la preparación de tales dispersiones acuosas es suficiente mezclar los diisocianatos de la presente invención con emulsionantes adecuados, preferentemente no-iónicos, tales como por ejemplo, aquellos de fórmula



para agitar esta mezcla a continuación, preferentemente poco antes de su uso, con agua a una dispersión lista para su uso. Aquí se emplean los emulsionantes por lo general en cantidades de 2 - 20, preferentemente unas 10 partes en peso por 100 par-

tes del diisocianato de la presente invención. La cantidad de agua en la preparación de la dispersión lista para uso como agente encolador de papel se dimensiona de manera que se obtenga una dispersión acuosa al 0,01 - 2 % en peso. Esta dispersión es entonces especialmente adecuada para el encolado de la masa del papel.

Ejemplo 1

9,10-diisocianato-1,4:5,8-dimetano-tetradecahidroantraceno (XV)

10 Etapas A

300 g de 1,4:5,8-dimetano-1,4,4a,5,8a,9a,10a-octahidroantraquinona (1,25 moles) se hidrogenan en el transcurso de 4 horas a 140 - 150°C en la zona de presión de 120 - 150 bar de H₂ en 1000 cc de metanol en presencia de 15 g de catalizador de cobalto Raney, 360 g de NH₃ líquido y 7 g de ácido acético glacial. Después se separa el catalizador y el producto de reacción se destila después de extraer el disolvente en exceso. La diamina (III) hierve a 157 - 159°C/0,1 T y se obtiene como líquido viscoso, incoloro, en un rendimiento de 280 g (91 %).

n_D^{25} : 1,5613

Análisis (aquí y a continuación siempre % en peso)

Hallado: C 78,2 H 10,78 N 11,42

Calculado: C 78,1 H 10,57 N 11,38

25 Etapas B

En una solución de 200 g de fosgeno y 500 cc de clorobenceno a -20°C se gotean 100 g de 9,10-diamino-1,4:5,8-dimetano-tetradecahidroantraceno (0,41 moles) en 500 cc de clorobenceno. Después se calienta la mezcla de reacción lentamente bajo ali

mentación continua de fosgeno, de manera que la temperatura suba en el transcurso de 1 hora de -20° a 50°C y a continuación dentro de 1 $\frac{1}{2}$ horas de 80 a 120°C . La solución de reacción se concentra por evaporación y el isocianato (XV) se
 5 destila en alto vacío. Se obtiene un producto cristalino, blanco-amarillento, del punto de ebullición $160^{\circ}\text{C}/0,15$ Torr en un rendimiento de 113 g (93 %)

P.f: $90 - 92^{\circ}$

10	Análisis: Hallado	C 72,64	H 7,22	N 9,39	O 10,03
	Calculado	72,48	7,38	9,39	10,74

Ejemplo 2

9,10-diisocianato-2,6 (ó 2,7)-dimetil-tetradecahidroantraceno (XX)

Etapa A

15 300 g de 2,6 (ó 2,7)-dimetil-1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-octahidroantraquinona (1,23 moles) se disuelven en 1200 cc de dioxano y en presencia de 360 g de NH_3 líquido, 7 g de ácido acético glacial y 15 g de catalizador de cobalto Raney se hidrogena en el transcurso de 3 horas a 120 - 150 bar de H_2 y 150°C .
 20 Después de separar el catalizador se elabora destilativamente la mezcla de reacción. La diamina (VIII) hierve a $141 - 144^{\circ}\text{C}/0,08$ T y se obtiene en un rendimiento de 292 g (95 %).

n_D^{25} : 1,5514

25	Análisis: Hallado	C 76,2	H 12,11	N 11,15
	Calculado	76,8	12,0	11,20

Etapa B

En un matraz de 1 litros de capacidad, de tres cuellos, se introducen 200 g (0,8 moles) del 9,10-diamino-2,6 (ó 2,7)-dime-

til-tetradecahidroantraceno obtenido en la tapa A (XIV) en 1,5 litros de clorobenceno y con el disolvente hirviendo se mezcla con CO_2 hasta la reacción total. Después se enfría a -5° para la fosgenación, con lo que se precipita el carbamato.

5 En la suspensión fría se condensan unos 180 g (1,8 moles) de fosgeno. Después se calienta la mezcla de reacción, introduciendo continuamente más fosgeno, lentamente hasta hervir el disolvente. La fosgenación se continua hasta disponerse de una solución clara. Esta se libera del fosgeno en exceso mediante enjuague con nitrógeno y después de concentra en vacío.

10 Del producto en bruto se obtiene el 9,10-diisocianato-2,6 (ó 2,7)-dimetil-tetradecahidroantraceno por extracción con éter de petróleo o por destilación en alto vacío. P.eb. $152^\circ\text{C}/0,33$ Torr.

15 Rendimiento: 157 h (65 %)

Análisis: Hallado	C 71,0	H 8,2	N 9,5	O 11,3
Calculado	71,0	8,61	9,27	10,59

Ejemplo 3

9,10-diisocianato-1,4-metano-tetradecahidroantraceno (XVI)

20 Etapa A

250 g de 1,4-metano-1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-octahidroantraquina (1,1 moles) en 1.000 cc de metanol se hidrogenan en presencia de 300 g de NH_3 líquido, 8 g de ácido acético y 12 g de catalizador de cobalto Raney en el transcurso de 3 horas a 150°C y 120 - 150 bar de H_2 . Después de separar el catalizador y extraer el disolvente se destila en alto vacío. La amina (IV) hierve a $137 - 139^\circ\text{C}/0,08$ T y se obtiene en un rendimiento de 200 g (78 %).

n_D^{25} : 1,5556

Análisis: Hallado	C 76,40	H 12,0	N 12,05
Calculado	76,92	11,11	11,96

Etapa B

5 La diamina (IV) obtenida en la etapa A se fosgèna como descrito bajo el ejemplo 1 (Etapa B). 200 g (0,85 moles) de la diamina empleada suministran 175 g (72 %) de 9,10-diisocianato-1,4-metano-tetradecahidroantraceno con un punto de ebullición de 153 - 156°C/0,2 T. P.f. 34°C.

10 Análisis: Hallado	C 71,3	H 7,6	N 9,8	O 12,0
Calculado	71,32	7,69	9,79	11,18

Ejemplo 4

9,10-diisocianato-1,4-metano-6-metil-tetradecahidroantraceno (XVII)

15 Etapa A

300 g de 6-metil-1,4-metano-1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-octahidroantraquinona (1,24 moles) conducen en la hidrogenación en 1000 cc de metanol en presencia de 480 g de NH₃ líquido, 8 g de ácido acético glacial y 15 g de catalizador de cobalto Raney a 274 g (89 %) de diamina. La hidrogenación se efectúa en el transcurso de 3 horas a 150°C y 120 - 150 bar de H₂. La diamina (V) se obtiene por destilación en alto vacío del producto en bruto a 137°C y 0,1 T.

n_D^{25} : 1,5584

25 Análisis: Hallado	C 77,0	H 12,10	N 11,34
Calculado	77,42	11,29	11,29

Etapa B

5 Como en el ejemplo 1 se fosgenan 125 g de la amina (V). Del producto en bruto se obtiene por destilación en alto vacío el diisocianato (XVII) con un punto de ebullición de 155°C/0,15 T como líquido ligeramente amarillento. Rendimiento 128 g (85 %)

Análisis: Hallado	C 72,0	H 8,4	N 9,1	O 11,0
Calculado	72,0	8,0	9,3	10,6

Ejemplo 5

9,10-diisocianato-tetradecahidroantraceno (XIIX)

10 Etapa A

200 g de 1,4,4a,5,8,8a,9,2,10a-octahidroantraquinona (0,925 moles) disueltos en 1000 cc de dioxano se hidrogenan en el transcurso de 3 horas a 150°C en la zona de presión de 120 - 150 bar de H₂ en presencia de 10 g de catalizador de cobalto Raney, 200 g de NH₃ líquido y 5 g de ácido acético. Después se separa el catalizador y la mezcla de reacción se destila. La diamina (VI) hierve a 130°C/0,15 T y se obtiene en un rendimiento de 165 g (80 %).

n_D^{25} : 1,5362

20 Análisis: Hallado	C 75,50	H 11,82	N 12,72
Calculado	75,67	11,71	12,61

Etapa B

25 La cantidad de diamina (VI) obtenida en la etapa A se fosgena como descrito en el ejemplo 1 (Etapa B). Los 160 g de amina (0,7 moles) empleados suministran 157 g (80 %) de 9,10-diisocianato-tetradecahidroantraceno como líquido amarillo pálido con un punto de ebullición de 148-150°C/0,2 T (XIII)

Análisis: Hallado	C 70,2	H 7,9	N 10,0	O 11,8
-------------------	--------	-------	--------	--------

Calculado: C 70,0 H 8,0 N 10,2 O 11,7

Ejemplo 6

En el ejemplo a continuación se comparan dos poliuretánúreas de etilenglicolpoliadipato (PM 2000) y 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, haciéndose reaccionar en el caso (A) con 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano y en el vaso (B) con 9,10-diisocianato-tetradecahidroantraceno (XIIIX). Mientras el isocianato tradicional (A) conduce a una poliuretánúrea insoluble (desmezclado) se forma en el caso (B) una solución clara incolora que - aplicada sobre sustratos textiles - conduce a películas con excelentes propiedades mecánicas (vease la Tabla)

(A)

200 g (0,1 mol) de etilenglicolpoliadipato (PM 2000) se hacen reaccionar en el transcurso de unas 2 horas (alcance del valor NCO calculado) con 52,5 g (0,2 moles) de 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano a 100°C. La fusión se mezcla con 317 g de tolueno y después se mezcla desde un embudo goteador a temperatura ambiente con una solución de 21 g (0,1 mol) de 4,4'-diaminodiciclohexilmetano en una mezcla de isopropanol/metilglicolacetato (3:1). La cantidad total de disolvente se ha calculado de manera que se obtenga una concentración final al 25 %. Durante el goteo de la solución de amina se enturbia lentamente la solución de prepolímero y según progresa la reacción adquiere una consistencia pastosa no homogénea. Después de algún tiempo se presenta un desmezclado. Este producto es inadecuado para revestimientos.

(B)

El ensayo arriba descrito se efectuó bajo las mismas condicio-

nes de concentración y proporciones molares cuantitativas pero con el diisocianato (XVIII). Aquí transcurre la reacción amina/prepolímero de isocianato en forma homogénea y conduce a una solución clara, incolora y estable que sobre los
 5 mas distintos sustratos suministra películas claras, altamente elásticas. Las propiedades de la película se reflejan en la ta la siguiente:

	Módulo de tensión (valor 0)	543 kp/cm ² ; 590 %
	Modulo de tensión a 100 %	48 kp/cm ²
10	Módulo de tensión a 200 %	70 kp/cm ²
	Módulo de tensión a 300 %	107 kp/cm ²
	Ensayo Xeno 400 h	392 kp/cm ² ; 570 %
	Hidrólisis 70°C, 95 % rF, 7d	505 kp/cm ² ; 580 %
	Hidrólisis 70°C, 95 % rF 14d	431 kp/cm ² ; 520 %
15	Hidrólisis 70°C, 95 % rF, 56d	400 kp/cm ² ; 540 %
	Micro-dureza (sof.)	66 (Shore A)
	Micro-dureza (21 d)	82 (Shore A)
	Esponjamiento 2 h Tri	252 %
	Esponjamiento 2 h Per	19 %

20 Ejemplo 7

Las propiedades de una laca de resina alquídica de secado al aire, comercial, que se emplea para las lacas de reparación de coches, se comparan con las propiedades de la misma laca que adicionalmente contiene un diisocianato de
 25 la presente invención.

La resina alquídica tiene un contenido de un 48 % de ácidos grasos vegetales y un 26 % de anhídrido de ácido ftálico. Esta disuelta al 55 % en bencina de lacas/xileno (proporción 38:7). (La bencina de laca es una bencina de en-

sayo que corresponde las disposiciones de disolventes del 26.2.1954 y que no es perjudicial para la salud). Mediante la adición de distintos agentes auxiliares y aditivos se prepara una laca que es adecuada para el lacado de automóviles. Esta laca tiene la siguiente composición:

	<u>Partes en peso</u>
Resina alquídica (al 55 % en bencina/xileno 38:7)	236,6
10 Dióxido de titanio (TiO_2 del tipo Rutilo como pigmento)	84,5
Octoato de zinc (8 % de metal) líquido	0,8
Mezcla de aromatos alquílicos (xileno, alquilbencenos, margen de ebullición: 150 - 180°C)	26,0
15 Etilglicolacetato	3,9
Agente para evitar la formación de piel (butanonoxima)	1,9
Co-octoato (8 % de metal)	1,3
Pb-octoato (24 % de metal)	5,4

20 A esta laca de resina alquídica se le agregan un 10 y un 20 % en peso (sólido sobre sólido) del isocianato según la presente invención del ejemplo 1 y se comparan las propiedades de las películas de laca que en un espesor de capa de 40 - 50 μ se pulverizan sobre chapas de hierro embutidas. Mediante esta adición se mejora ante todo la dureza, la adhesión y la estabilidad a los disolventes. Se acorta algo el tiempo de procesamiento. Esto es que las lacas con los isocianatos de la presente invención se han de elaborar a mas tardar después de 2 a 5 días, mientras la laca de resina alquídica aun se puede elaborar después de 10 días.

30

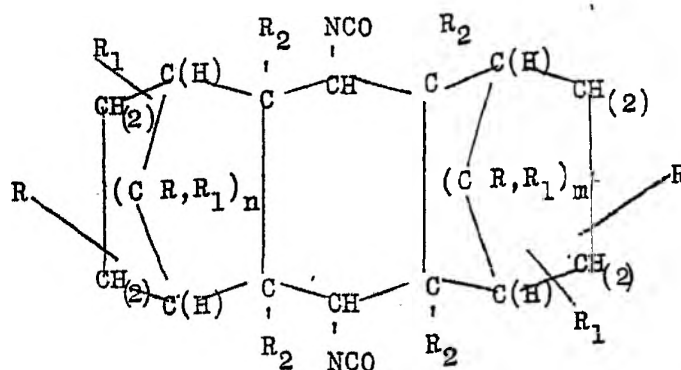
En la tabla a continuación se indican algunas

propiedades:

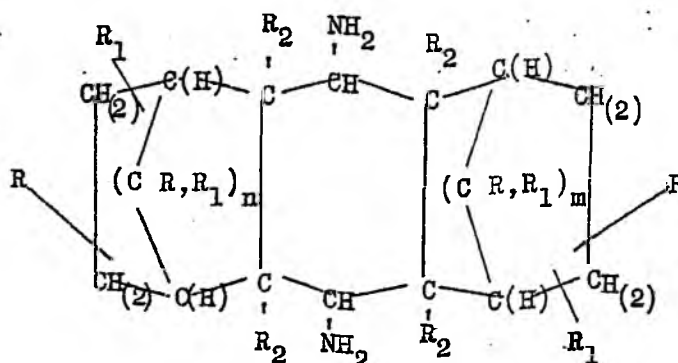
	Laca de resina alquídica pura	Laca de resina alquídica con 10 % de aditivo de poliisocianatos del ejemplo 1	Laca de resina alquídica con 20 % de aditivo de poliisocianatos del ejemplo 2
5			
	Dureza de péndulo según König (después de 16 h a 25°C)	20 seg	42 seg 56 seg
10	Estabilidad a la super- bencina después de 7 días (20' de actuación, 30' de regeneración)	Superficie muy fuertemente marcada	ninguna marca ninguna marca
15	Despegamiento después de 16 horas, secado a 25° (la cinta adhesiva se retira después de 15 min, enjuiciamiento después de 30 min)	fuertes marcas sobre la superficie de la laca	ligeras marcas sobre la superficie de la laca ninguna marca
20	<p>Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en practica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.</p>		

Reivindicaciones

1.- Procedimiento para la obtención de diisocianatos de fórmula



5 donde n y m son iguales o diferentes y significan 0, 1 ó 2 y R, R₁ y R₂ son iguales o diferentes y significan hidrógeno o grupos CH₃, caracterizado porque diaminas de fórmula



se someten a una reacción de fosgenación.

10

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

Esta memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

30 SET. 1977

L. M. GOMEZ ACEDO Y COMPA

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

P. P. Firmado: J. Suarez Diaz