



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 279 399**

51 Int. Cl.:

C08L 75/04 (2006.01)

C07C 311/03 (2006.01)

C07C 311/04 (2006.01)

C07C 311/07 (2006.01)

C07C 311/08 (2006.01)

C07D 263/48 (2006.01)

C07D 277/52 (2006.01)

C07D 241/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04741269 .7**

86 Fecha de presentación : **26.07.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1654324**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.05.2006**

54 Título: **Aniones de sulfonamidas como catalizadores para la oligomerización de NCO.**

30 Prioridad: **07.08.2003 DE 103 36 186**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2007

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Köcher, Jürgen y**
Halpaap, Reinhard

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

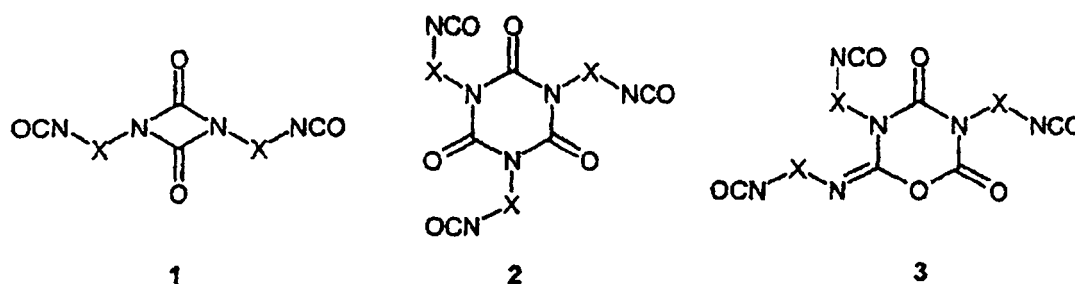
DESCRIPCIÓN

Aniones de sulfonamidas como catalizadores para la oligomerización de NCO.

La presente invención se refiere al uso de sales de sulfonamidas como catalizadores para la oligomerización de isocianatos, así como a un procedimiento para la oligomerización de NCO usando los catalizadores según la invención.

Dado que no es posible emplear diisocianatos monoméricos como reticulantes en los sistemas de recubrimiento de poliuretano, debido a su volatilidad y a sus propiedades toxicológicas, por lo general, se hace uso de los derivados de mayor peso molecular y bajo contenido de monómeros basados, por ejemplo, en uretdiona, isocianurato, biuret, uretano o alofanoato. Una visión general de estos poliisocianatos y de sus modos de preparación se ofrece a modo de ejemplo en J. Prakt. Chem./Chem. Ztg. 1994, 336, 185-200.

La oligomerización de isocianatos, típicamente por la reacción de dos o tres funciones NCO sucesivamente, conduce a las estructuras de las fórmulas 1-3 siguientes, en las que las estructuras de uretdiona (tipo 1) y de isocianurato (tipo 2) son las de importancia técnica.



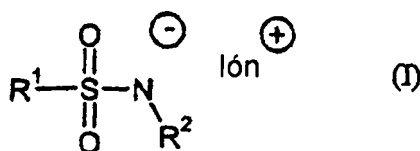
X = esqueleto carbonado básico

En la bibliografía se han descrito numerosos catalizadores covalentes e iónicos como catalizadores para esta oligomerización (J. Prakt. Chem./Chem. Ztg. 1994, 336, 185-200). Sin embargo, los compuestos sin carga formados covalentemente muestran una actividad claramente inferior en comparación con los compuestos salinos, de modo que, para un mismo rendimiento, debe emplearse más catalizador o es necesario un tiempo de reacción correspondientemente mayor.

En los documentos DE-A 3100263, EP-A 339396 y EP-A 330966 se describen catalizadores formados como sales, como carboxilatos, fluoruros e hidróxidos, para la oligomerización de isocianatos. Estos catalizadores muestran una alta selectividad en cuanto a la formación de isocianuratos (tipo 2) no formándose sin embargo prácticamente o en absoluto ninguna estructura dimérica (tipo 1).

Se ha encontrado ahora que sales de sulfonamidas son asimismo catalizadores de alta actividad para la oligomerización de NCO, obteniéndose productos de di- o trimerización y pudiendo variarse en particular para isocianatos cicloalifáticos, la relación entre los dímeros y trímeros entre amplios márgenes mediante la sencilla variación de los sustituyentes unidos al azufre y/o al nitrógeno.

Por tanto, es objeto de la invención el uso de sales de sulfonamidas de fórmula (I)



en la que

R¹, R² son, independientemente entre sí, restos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos, iguales o distintos, dado el caso ramificados, sustituidos y/o con heteroátomos e

Ión⁽⁺⁾ es un catión inorgánico u orgánico,

para la oligomerización de isocianatos.

Preferentemente,

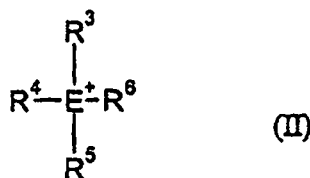
ES 2 279 399 T3

R¹ es un resto alifático o cicloalifático de C₁-C₂₄, dado el caso ramificado y/o sustituido, que dado el caso contiene hasta 3 heteroátomos de los elementos oxígeno, azufre o nitrógeno,

R² es un resto del tipo definido anteriormente en general para R² e

Ión⁽⁺⁾ es un catión metálico alcalino o alcalinotérreo o un ión amonio o fosfonio.

Algunos ejemplos de los cationes (Ión⁽⁺⁾) mencionados para su empleo preferente son Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, así como cationes amonio y/o fosfonio de fórmula general (II)

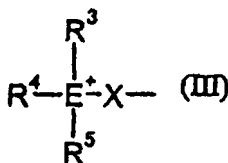


en la que

E es nitrógeno o fósforo y

R³, R⁴, R⁵ son, independientemente entre sí, restos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos, dado el caso conteniendo heteroátomos, o un átomo de hidrógeno y

R⁶ tiene el significado anterior de R³, R⁴, R⁵ o corresponde a la fórmula (III)



en la que

X es un resto bivalente alifático, cicloalifático o aralifático de C₁-C₁₂, conteniendo dado el caso heteroátomos, y

R³, R⁴, R⁵, E tienen los significados mencionados anteriormente.

Con preferencia especial,

R¹ es un resto alifático o cicloalifático de C₁-C₁₈, dado el caso ramificado, que presenta, dado el caso, hasta 3 heteroátomos de los elementos oxígeno, azufre, nitrógeno y/o, dado el caso, sustituyentes halógeno, cianuro, nitro, alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi y/o dialquilamino e

R² es un resto que corresponde al tipo de R¹ preferido especialmente o un resto del grupo formado por fenilo, toli-
lo, naftilo, bifenilo, fenantrilo, pirrolidino, piperidino, piperazino, morfolino, pirrol, imidazol, pirazol, indol, indazol,
piridino, pirimidino, piridazino, pirazino, quinolino, isoquinolino, ftalazino, quinoxalino, quinazolino, tiazol, benzo-
tiazol, isotiazol, oxazol, benzoxazol, bencisoxazol, furano, benzofurano, tiofeno, benzotiofeno, que presenta, dado el
caso, uno o varios sustituyentes del grupo formado por halógeno, nitro, cianuro, carboxi, carboxialquilo, carboxiarilo,
alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, dialquilamino e

Ión⁽⁺⁾ es Li⁺, Na⁺, K⁺ o un catión amonio o fosfonio monovalente de fórmula general (II), en la que

E es nitrógeno o fósforo y

R³, R⁴, R⁵, R⁶ son, independientemente entre sí, restos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos de C₁-C₁₈, iguales o distintos y dado el caso contiene heteroátomos.

Con preferencia muy especial,

R¹ es un resto del tipo especialmente preferido anteriormente para R¹,

R² es un resto que corresponde a R¹ o un resto del grupo formado por fenilo, pirrolidino, piperidino, piperazino, morfolino, 2-pirimidinilo, 2-tiazolilo, 2-benzotiazolilo, 2-pirazilo, 2-piridilo y 4-piridilo e

Ión⁽⁺⁾ es un catión monovalente del tipo especialmente preferido anteriormente para Ión⁽⁺⁾.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la oligomerización de isocianatos en el que se oligomerizan

- a) uno o varios compuestos orgánicos con una funcionalidad NCO media ≥ 1 , en presencia de
- b) un catalizador que contiene una o varias sales de sulfonamidas de fórmula (I) y
- c) opcionalmente disolventes.

En el procedimiento según la invención pueden emplearse en el componente a) todos los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos con una funcionalidad NCO ≥ 1 , preferentemente ≥ 2 , conocidos por el experto, individualmente o en mezclas discrecionales entre sí, siendo irrelevante si dichos isocianatos han sido preparados mediante procedimientos con o sin fosgeno.

Preferentemente se emplean isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos del tipo mencionado anteriormente, presentando éstos un esqueleto carbonado básico (sin los grupos NCO incluidos) de 3 a 30, preferentemente de 4 a 20 átomos de carbono.

Los compuestos especialmente preferidos para el componente a) corresponden al tipo mencionado anteriormente, con grupos NCO unidos de forma alifática y/o cicloalifática, como por ejemplo, éteres bis(isocianatoalquílicos), bis- y tris(isocianatoalquil)bencenos, -toluenos, así como -xilenos, propanodiisocianatos, butanodiisocianatos, pentanodiisocianatos, hexanodiisocianatos (por ejemplo, hexametilendiisocianato, HDI), heptanodiisocianatos, octanodiisocianatos, nonanodiisocianatos (por ejemplo, trimetil-HDI (TMDI), en general como mezcla de los isómeros 2,4,4 y 2,2,4), nonanotriisocianatos (por ejemplo, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato), decanodiisocianatos, decanotriisocianatos, undecanodiisocianatos, undecanotriisocianatos, dodecanodiisocianatos, dodecanotriisocianatos, 1,3-, así como 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (H_6XDI), 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (isoforondiisocianato, IPDI), bis(4-isocianatociclohexil)metano ($H_{12}MDI$), bis(isocianatometil)norbornano (NBDI), 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilisocianato (IMCI).

Son compuestos preferidos muy especialmente para el componente a) hexametilendiisocianato (HDI), trimetil-HDI (TMDI), 2-metilpentano-1,5-diisocianato (MPDI), isoforondiisocianato (IPDI), 1,3-, así como 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (H_6XDI), bis(isocianatometil)norbornano (NBDI), 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilisocianato (IMCI) y/o 2,4'- y/o 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano ($H_{12}MDI$), o mezclas de estos isocianatos.

También es posible el uso proporcional de isocianatos monofuncionales.

En el procedimiento según la invención, la cantidad del catalizador b) es del 0,01 al 10% molar, preferentemente del 0,05 al 5% molar, con preferencia especial del 0,1 al 3% molar, respecto a la cantidad del componente a), refiriéndose a este respecto los porcentajes molares indicados a la cantidad total de sustancia en moles del isocianato del componente a) empleado.

Preferentemente, como catalizador b) del procedimiento según la invención se emplean exclusivamente sales de sulfonamidas de fórmula (I).

El catalizador b) puede emplearse en el procedimiento según la invención sin disolver, como compuesto puro, o en forma de una disolución. A este respecto, el disolvente ha de elegirse de modo que aunque disuelva el catalizador de forma molecular o por disociación iónica, el y/o los ión(es) de sulfonamidas no se altere(n) aquí en su composición y/o estructura molecular por reacciones químicas. Simultáneamente, el disolvente debe ser inerte frente a las funciones NCO o sólo se permite la reacción con isocianatos con formación de grupos urea, biuret, uretano o alofanato.

Siempre y cuando el catalizador b) se emplee como disolución, se usan preferentemente alcoholes de cadena lineal o ramificados de C_1 - C_{20} , preferentemente de C_1 - C_{10} , con una funcionalidad OH ≥ 1 , como por ejemplo, metanol, etanol, 1-, así como 2-propanol, los butanoles isómeros, 2-etilhexanol, 2-etilhexano-1,3-diol, 1,3-, así como 1,4-butanodiol o 1-metoxi-2-propanol.

En una forma de realización preferida de la invención el catalizador b) se emplea como disolución.

En el procedimiento según la invención, dado el caso, pueden utilizarse disolventes como componente c), no empleándose preferentemente, aparte de los disolventes para el catalizador usados dado el caso, otros disolventes como componente c).

El procedimiento según la invención se realiza preferentemente a temperaturas de 0 a 100°C, con preferencia especial de 20 a 100°C.

Por supuesto, en caso de ser necesario, el procedimiento puede realizarse también a presión elevada o reducida.

El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo tanto de forma continua como discontinua. Por un procedimiento continuo se entiende, por ejemplo, la preparación en un reactor tubular o por medio de tanques en cascada, mientras que procedimientos discontinuos son, por ejemplo, los procedimientos en un tanque (procedimiento en lotes) o en un matraz.

En una forma de realización preferida de la invención, la oligomerización de NCO se lleva a cabo hasta un rendimiento del 10-60% molar respecto a la cantidad total de los grupos NCO presentes inicialmente, la reacción de oligomerización se interrumpe y el isocianato que no ha reaccionado se separa, por ejemplo, por destilación, dado el caso a presión reducida, obteniéndose el isocianato oligomerizado como resina.

En principio, para la interrupción de la reacción de oligomerización son adecuadas todas las técnicas conocidas por el experto (J. Prakt. Chem./Chem. Ztg. 1994, 336, 185-190). Entre éstas se cuentan la retirada del catalizador, por ejemplo, mediante extracción o filtración, dado el caso, con ayuda de un material soporte de efecto adsorbtivo, la inactivación del sistema catalizador por tratamiento térmico y/o la adición de ácidos o derivados de ácidos como cloruro de benzoílo, cloruro de ftaloílo, ácido fosfinoso, fosfonoso o fosforoso, ácido fosfínico, fosfónico o fosfórico o los ésteres ácidos de los ácidos fosforados mencionados anteriormente. Los inactivadores preferidos son fosfatos de mono- o dialquilo, como fosfato de (di)butilo, fosfato de (di)octilo o fosfato de (di)trihexilo, ácido sulfúrico o sus ésteres ácidos o ácidos sulfónicos, como preferentemente, ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico, o ésteres de ácidos sulfónicos, como por ejemplo, éster metílico de ácido p-toluenosulfónico.

Las cantidades de veneno catalítico necesarias para la interrupción de la reacción dependen de la cantidad de catalizador activo. En general se usa el 70-150% molar de inactivador respecto a la cantidad de catalizador empleada inicialmente, se prefiere el empleo de cantidades equimolares de inactivador respecto a la cantidad de catalizador empleada.

Los poliisocianatos obtenidos de acuerdo con el procedimiento según la invención pueden aislarse y purificarse por los procedimientos usuales del estado de la técnica, como por ejemplo, destilación de película, extracción, cristalización y/o destilación molecular. A este respecto precipitan como líquidos o sustancias sólidas incoloras o ligeramente coloreadas.

Especialmente ventajoso en los catalizadores según la invención para la oligomerización de isocianatos es su alta selectividad para la formación de isocianurato y, dado el caso, simultáneamente de uretdiona, siendo muy activos y sólo se forma una pequeña proporción o nada en absoluto de iminooxadiazinodiona. Especialmente en el caso de los isocianatos cicloalifáticos, los catalizadores según la invención muestran adicionalmente una tendencia a la formación de dímeros de NCO sorprendentemente alta para catalizadores iónicos.

Los poliisocianatos preparados según la invención representan materiales de partida de uso múltiple para la preparación de polímeros como, por ejemplo, plásticos espumados dado el caso, o barnices de poliuretano, en particular para la preparación de barnices de poliuretano de uno y dos componentes, agentes de recubrimiento, adhesivos y aditivos para su uso en materiales como, por ejemplo, madera, plástico, cuero, metal, papel, hormigón, mampostería, cerámica y materiales textiles.

Ejemplos

Los datos de porcentaje del rendimiento se calculan mediante la división de la cantidad de isocianato que ha reaccionado entre la cantidad total de isocianato empleado y multiplicando por 100. Todos los demás datos de porcentaje han de entenderse como porcentajes en peso, mientras no se indique lo contrario.

La determinación del contenido de NCO de las resinas descritas en los ejemplos y ejemplos de comparación tuvo lugar por valoración según la norma DIN 53185.

Abreviaturas usadas

DMSO: dimetilsulfóxido

n-Bu o Bu: n-butilo

i-PrOH: isopropanol

Las viscosidades dinámicas de las resinas de poliisocianato se determinaron a 23°C con el viscosímetro VT 550, dispositivo de medida de cono-placa PK 100, de la empresa Haake (Karlsruhe, Alemania). Mediante la medida a diferentes velocidades de corte se aseguró que las propiedades de flujo de las mezclas de poliisocianatos según la invención descritas, así como también las de los productos de comparación, corresponden a las de un fluido newtoniano ideal. Por tanto, puede omitirse el dato de la velocidad de corte.

Para la determinación del grado de reacción de isocianato se disuelven 20 a 40 mg de las mezclas de reacción preparadas en 3 ml de cloroformo y se analizan por medio de cromatografía de exclusión molecular (columna MZ-gel Sdplus 500A 5 µm, MZ-Analysentechnik, Maguncia, Alemania). Debido a la alta dilución de la disolución de medida

ES 2 279 399 T3

pudo renunciarse a una desactivación del catalizador. El grado de reacción de NCO y/o la producción de resina puede calcularse a partir de la cantidad determinada de isocianato monomérico.

La determinación posterior de la selectividad del catalizador empleado se realizó mediante el análisis de los tipos de estructuras 1-3 formados. Para ello se midieron 30 μl de la mezcla de reacción por espectroscopía IR entre placas de KBr (espectrómetro: Arid-Zone® de la empresa Bomem, Quebec, Canadá, número de barridos 10, resolución 2 cm^{-1}). La formación de los tipos de estructuras 1-3 puede demostrarse mediante las oscilaciones a 1.760 cm^{-1} (tipo de estructura 1), 1.690 cm^{-1} (tipo de estructura 2) y 1.780 cm^{-1} (tipo de estructura 3). Para el caso de que se formara más de un tipo de estructura se realizaron medidas de RMN ^{13}C para la evaluación cuantitativa y las cantidades de producto se calcularon a través de la integración de las señales.

Para la analítica de RMN ^{13}C , a 0,5 ml de cada mezcla de reacción se añadieron cantidades estequiométricas, respecto a las cantidades de catalizador empleadas, de fosfato de di-n-butilo para desactivar el catalizador e impedir que continuara la reacción. Mediante la adición de cloroformo deuterado se ajustó una concentración de aproximadamente el 50% de resina. Las medidas tuvieron lugar en un espectrómetro DPX 400 de la empresa Bruker, Karlsruhe, Alemania, a una frecuencia de resonancia de ^{13}C de 100 MHz. Como referencia para la escala de ppm se usó tetrametilsilano como estándar interno. Los datos del desplazamiento químico de los compuestos que entraban en consideración se tomaron de la bibliografía (véase Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1986, 141, 173-183 y la bibliografía citada aquí) y/o se obtuvieron mediante la medida de sustancias modelo.

Preparación de los catalizadores según la invención

Ejemplo 1

Preparación de n-butil-N-n-propilsulfonamida

Se disolvieron 6,9 ml de n-propilamina (4,9 g, 84 mmol) y 11,6 ml de trietilamina (8,5 g, 84 mmol) en 85 ml de cloruro de metileno a temperatura ambiente. A esta disolución se añadieron gota a gota, asimismo a temperatura ambiente, 10,9 ml de cloruro de ácido n-butanossulfónico (13,1 g, 84 mmol) en el transcurso de 1 h. Después de agitar durante 20 h, la mezcla de reacción se lavó dos veces con 50 ml de agua. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio, el cloruro de metileno se eliminó por destilación y el residuo oleoso restante se secó al vacío. Se obtuvieron 13,5 g del compuesto objetivo, cuya constitución se aseguró por medio de espectroscopía de RMN.

Ejemplo 2

Preparación de n-butil-N-(2-metoxietil)sulfonamida

Se disolvieron 6,4 ml de 2-metoxietilamina (5,5 g, 73,7 mmol) y 10,2 ml de trietilamina (7,4 g, 73,7 mmol) en 72 ml de cloruro de metileno a temperatura ambiente. A esta disolución se añadieron gota a gota, asimismo a temperatura ambiente, 9,6 ml de cloruro de ácido n-butanossulfónico (11,5 g, 73,7 mmol) en el transcurso de 1 h. Después de agitar durante 1 h a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se lavó dos veces con 100 ml de agua. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio, el cloruro de metileno se eliminó por destilación y el residuo oleoso restante se secó al vacío. Se obtuvieron 12,4 g del compuesto objetivo, cuya constitución se aseguró por medio de espectroscopía de RMN.

Ejemplo 3

Preparación de n-butil-N-4-metilpiperazinsulfonamida

Se disolvieron 8,9 ml de 1-amino-4-metilpiperazina (8,5 g, 73,7 mmol) y 10,2 ml de trietilamina (7,4 g, 73,7 mmol) en 72 ml de cloruro de metileno a temperatura ambiente. A esta disolución se añadieron gota a gota, asimismo a temperatura ambiente, 9,6 ml de cloruro de ácido n-butanossulfónico (11,5 g, 73,7 mmol) en el transcurso de 1 h. Después de agitar durante 22 h a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se lavó dos veces con 100 ml de agua. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio, el cloruro de metileno se eliminó por destilación y el residuo oleoso restante se secó al vacío. Se obtuvieron 11,6 g del compuesto objetivo, cuya constitución se aseguró por medio de espectroscopía de RMN.

Ejemplo 4

Preparación de n-butil-N-isoxazolsulfonamida

Se disolvieron 6,2 g de 3-aminoisoxazol (73,7 mmol) y 10,2 ml de trietilamina (7,4 g, 73,7 mmol) en 72 ml de THF a temperatura ambiente. A esta disolución se añadieron gota a gota, asimismo a temperatura ambiente, 9,6 ml de cloruro de ácido n-butanossulfónico (11,5 g, 73,7 mmol) en el transcurso de 1 h. Después de agitar durante 22 h a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se diluyó con 200 ml de cloruro de metileno y después se extrajo dos veces por agitación con 200 ml de NaOH 1 N. La fase acuosa se ajustó cuidadosamente a pH 1-2 con HCl concentrado y después se extrajo dos veces con 100 ml de cloruro de metileno. Después del secado con sulfato de magnesio, se

ES 2 279 399 T3

eliminó el disolvente de la fase orgánica y el residuo oleoso se secó al vacío. Se obtuvieron 7,8 g del compuesto objetivo, cuya constitución se aseguró por medio de espectroscopía de RMN.

Ejemplo 5

Preparación de n-butil-N-2-tiazolilsulfonamida

Se disolvieron 7,4 g de 2-aminotiazol (73,7 mmol) y 10,2 ml de trietilamina (7,4 g, 73,7 mmol) en 100 ml de THF a temperatura ambiente. A esta disolución se añadieron gota a gota, asimismo a temperatura ambiente, 9,6 ml de cloruro de ácido n-butanossulfónico (11,5 g, 73,7 mmol) en el transcurso de 1 h. Después de agitar durante 21 h a temperatura ambiente se volvieron a añadir 4 ml de cloruro de ácido n-butanossulfónico (4,8 g, 30,8 mmol) y se agitó otras 20 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se lavó dos veces con 100 ml de NaOH 1N y después se lavó de forma neutra con agua (pH 6-7). Se eliminó el disolvente de la fase orgánica después del secado con sulfato de magnesio. Los 9,0 g de producto crudo obtenidos se recrystalizaron en 80 ml de éter metílico de *terc*-butilo. Se obtuvieron 3,2 g del compuesto objetivo, cuya constitución se aseguró por medio de espectroscopía de RMN.

Ejemplo 6

Preparación de n-butil-N-morfolinosulfonamida

Se disolvieron 3,8 g de N-aminomorfolina (36,9 mmol) y 5,1 ml de trietilamina (3,7 g, 36,9 mmol) en 40 ml de cloruro de metileno a temperatura ambiente. A esta disolución se añadieron gota a gota, asimismo a temperatura ambiente, 4,8 ml de cloruro de ácido n-butanossulfónico (5,8 g, 36,9 mmol) en el transcurso de 1 h. Después de agitar durante 20 h a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se extrajo dos veces por agitación con 50 ml de agua y la fase orgánica se secó con sulfato de magnesio y se concentró. Los 6,7 g de producto crudo obtenidos se recrystalizaron en 30 ml de éter metílico de *terc*-butilo. La constitución del compuesto objetivo se aseguró por medio de espectroscopía de RMN.

Ejemplo 7

Preparación de n-butil-N-pirazinosulfonamida

Se disolvieron 7,0 g de aminopirazina (73,7 mmol) y 10,2 ml de trietilamina (7,4 g, 73,7 mmol) en 72 ml de cloruro de metileno a temperatura ambiente. A esta disolución se añadieron gota a gota, asimismo a temperatura ambiente, 9,6 ml de cloruro de ácido n-butanossulfónico (11,5 g, 73,7 mmol) en el transcurso de 1 h. Después de agitar durante 20 h a temperatura ambiente se añadieron 100 ml de agua a la mezcla de reacción y después se extrajo dos veces con 200 ml de cloruro de metileno. La fase orgánica se lavó una vez con 100 ml de agua y después se secó con sulfato de magnesio. El producto crudo en 200 ml de cloruro de metileno se extrajo con 200 ml de NaOH 1 N. La fase acuosa se ajustó a pH 1-2 con HCl concentrado y después se extrajo con 200 ml de cloruro de metileno. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio y se concentró. Se obtuvieron 4,0 g del compuesto objetivo, cuya constitución se aseguró por medio de espectroscopía de RMN.

Ejemplo 8

Preparación de n-butil-N-fenilsulfonamida

Se disolvieron 9,9 ml de anilina (10,1 g, 108,4 mmol) y 15 ml de trietilamina (11,0 g, 108,4 mmol) en 108 ml de cloruro de metileno a 50°C. A esta disolución se añadieron gota a gota, asimismo a 50°C, 14,1 ml de cloruro de ácido n-butanossulfónico (17,0 g, 108,4 mmol) en el transcurso de 1 h. Después de agitar durante 15 min a 50°C, la mezcla de reacción se extrajo dos veces con 100 ml de agua. El producto crudo obtenido disuelto en 150 ml de cloruro de metileno se extrajo con 150 ml de NaOH 1 N. La fase acuosa se ajustó a pH 1-2 con HCl concentrado y después se extrajo dos veces con 100 ml de cloruro de metileno. Después del secado con sulfato de magnesio y la eliminación del cloruro de metileno por destilación, se obtuvieron 17,0 g del compuesto objetivo, cuya constitución se aseguró por medio de espectroscopía de RMN.

Ejemplo 9

Síntesis de la sal de tetrabutylamonio del anión de n-butil-N-n-propilsulfonamida

Una disolución de 6,7 g de n-butil-N-n-propilsulfonamida (37,3 mmol) del ejemplo 1 en 7,5 ml de metanol se añadió gota a gota a temperatura ambiente a 7,1 ml de una disolución de metilato de Na al 30% (37,3 mmol). Se agitó durante 1 h y después se añadieron gota a gota 16,9 g de una disolución de cloruro de tetrabutylamonio al 61,4% (37,3 mmol) en isopropanol. Se agitó durante una hora más a temperatura ambiente y entonces se eliminó el NaCl precipitado por filtración. El disolvente se eliminó al vacío del filtrado. El residuo se secó al vacío para eliminar los últimos restos de disolvente. Se obtuvieron 14,1 g de un producto oleoso. La constitución del compuesto objetivo se aseguró por medio de espectroscopía de RMN.

ES 2 279 399 T3

Ejemplos 10-15

Por un procedimiento análogo al ejemplo 9 se prepararon las sales de tetrabutilamonio de las sulfonamidas de los ejemplos 2, 3 y 5-8 y se caracterizaron por espectroscopía de RMN.

Ejemplo 16

Síntesis de la sal de tetrabutilfosfonio del anión de n-butil-N-n-propilsulfonamida

Una disolución de 6,7 g de n-butil-N-n-propilsulfonamida (37,3 mmol) del ejemplo 1 en 7,5 ml de metanol se añadió gota a gota a temperatura ambiente a 7,1 ml de una disolución de metilato de Na al 30% (37,3 mmol). Se agitó durante 1 h a temperatura ambiente y después se añadieron gota a gota 15,4 g de una disolución de cloruro de tetrabutilfosfonio al 71,4% (37,3 mmol) en isopropanol. Se agitó durante una hora más a temperatura ambiente y entonces se eliminó el NaCl precipitado por filtración. El disolvente se eliminó al vacío del filtrado. El residuo se secó al vacío para eliminar los últimos restos de disolvente. Se obtuvieron 16,6 g de un producto oleoso. La constitución del compuesto objetivo se aseguró por medio de espectroscopía de RMN.

Ejemplos 17-22

Por un procedimiento análogo al ejemplo 16 se prepararon las sales de tetrabutilfosfonio de las sulfonamidas de los ejemplos 2, 3 y 5-8 y se caracterizaron por espectroscopía de RMN.

Ejemplo 23

Síntesis de la sal de tri-n-butiltetradecilfosfonio del anión de n-butil-N-fenilsulfonamida

Una disolución de 2,2 g de n-butil-N-fenilsulfonamida (10,5 mmol) del ejemplo 8 en 7 ml de metanol se añadió gota a gota a temperatura ambiente a 2 ml de una disolución de metilato de Na al 30% (10,5 mmol). Se agitó durante 1 h a temperatura ambiente y después se añadieron gota a gota 4,6 g de cloruro de tri-n-butiltetradecilfosfonio (10,5 mmol). Se agitó durante una hora más a temperatura ambiente y entonces se eliminó el NaCl precipitado por filtración. El disolvente se eliminó al vacío del filtrado. El residuo se secó al vacío para eliminar los últimos restos de disolvente. Se obtuvieron 5,2 g de un producto oleoso. La constitución del compuesto objetivo se aseguró por medio de espectroscopía de RMN.

Ejemplo 24

Por un procedimiento análogo al ejemplo 23 se preparó la sal de tri-n-butiltetradecilfosfonio de la sulfonamida del ejemplo 7. La caracterización tuvo lugar por espectroscopía de RMN.

Ejemplo 25

Síntesis de la sal de tri-n-hexiltetradecilfosfonio del anión de n-butil-N-fenilsulfonamida

Una disolución de 2,2 g de n-butil-N-fenilsulfonamida (10,5 mmol) en 7 ml de metanol se añadió gota a gota a temperatura ambiente a 2 ml de una disolución de metilato de Na al 30% (10,5 mmol). Se agitó durante 1 h a temperatura ambiente y después se añadieron gota a gota 5,4 g de cloruro de tri-n-hexiltetradecilfosfonio (10,5 mmol). Se agitó durante una hora más a temperatura ambiente y entonces se eliminó el NaCl precipitado por filtración. El disolvente se eliminó al vacío del filtrado. El residuo se secó al vacío para eliminar los últimos restos de disolvente. Se obtuvieron 6,3 g de un producto oleoso. La constitución del compuesto objetivo se aseguró por medio de espectroscopía de RMN.

Ejemplo 26

Por un procedimiento análogo al ejemplo 25 se preparó la sal de tri-n-hexiltetradecilfosfonio de la sulfonamida del ejemplo 7. La constitución del compuesto objetivo se aseguró por medio de espectroscopía de RMN.

Ejemplos 27 a 29

Reacciones de oligomerización según la invención

Instrucciones generales

En un vial de vidrio con un cierre de diafragma se pesaron las cantidades de catalizador puro indicadas en los ejemplos 27 a 29 de las tablas 1 a 3. Después se practicó dos veces el vacío al vial y se rellenó con argón. Las cantidades de diisocianato asimismo indicadas en los ejemplos 27-29 de las tablas 1-3 se añadieron entonces por medio de una jeringa a través del diafragma.

En los casos en que el catalizador se usó como disolución (ejemplos 27 c, d, e, f; 28 c, d, h, i; 29 a, b, g, h), se practicó el vacío dos veces al vial con cierre de diafragma y se rellenó con argón. En el vial así preparado se

ES 2 279 399 T3

introdujeron en cada caso por medio de una jeringa 5 ml de diisocianato y después se añadieron en agitación las cantidades correspondientes del catalizador en el disolvente indicado.

A continuación, la mezcla de reacción obtenida se puso a reaccionar en un baño de aceite o en un bloque calefactor con agitación (por ejemplo, bloque de reacción tipo 48.2/RM de la empresa H&P Labortechnik GmbH, Oberschleißheim, Alemania) en las condiciones indicadas en las tablas siguientes.

La analítica posterior tuvo lugar como se ha indicado anteriormente.

TABLA 1

Resultados de la oligomerización de HDI según la invención

Ejemplo	Catalizador	Cantidad [% molar]	Forma de empleo	Tiempo [h]	T [°C]	Grado de reacción [%]	Tipo 1 [% molar]	Tipo 2 [% molar]
27 a	15	0,025	al 100%	0,33	40	50	0	100
27 b	22	0,025	al 100%	0,25	40	37	0	100
27c	14	0,75	1 M / i-PrOH	1,5	40	63	0	100
27 d	21	0,75	1 M / i-PrOH	1	40	50	0	100
27 e	24	0,3	2 M / i-PrOH	4	40	36	0	100
27f	26	0,4	2,2 M / i-PrOH	4	40	34	0	100

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 2

Resultados de la oligomerización de IPDI según la invención

Ejemplo	Catalizador	Cantidad [% molar]	Forma de empleo	Tiempo [h]	T [°C]	Grado de reacción [%]	Tipo 1 [% molar]	Tipo 2 [% molar]
28a	16	0,45	al 100%	4	40	31	0	100
28b	17	0,3	al 100%	1	40	41	0	100
28c	18	0,75	1 M / DMSO	3	40	49	30	70
28d	18	1,0	1 M / DMSO	3	40	52	23	77
28e	12	1,5	al 100%	92	40	28	46	54
28f	12	2,0	al 100%	92	40	42	42	58
28g	19	2,0	al 100%	72	40	43	46	54
28h	13	0,13	0,5 M / DMSO	0,4	40	65	14	86
28i	13	0,15	0,5 M / DMSO	0,4	40	74	14	86
28j	20	1,5	al 100%	1	40	85	40	60
28k	15	0,2	al 100%	1	40	41	0	100
28l	22	0,75	al 100%	47	40	31	49	51
28m	22	1,0	al 100%	47	40	40	46	54
28n	24	1,0	al 100%	48	40	42	37	63

TABLA 3

Resultados de la oligomerización de H₁₂MDI según la invención

Ejemplo	Catalizador	Cantidad [% molar]	Forma de empleo	Tiempo [h]	T [°C]	Grado de reacción [%]	Tipo 1 [% molar]	Tipo 2 [% molar]
29a	9	0,15	1 M / i-PrOH	1,5	40	30	0	100
29b	16	0,25	1 M / i-PrOH	6	40	22	0	100
29c	10	0,75	al 100%	0,58	40	37	28	72
29d	10	1,0	al 100%	0,58	40	55	32	68
29e	17	1,0	al 100%	47	40	40	33	67
29f	17	2,0	al 100%	47	40	40	37	63
29g	11	0,13	1 M / i-PrOH	3	40	34	0	100
29h	13	0,2	0,5 M / DMSO	5	40	53	0	100
29i	15	0,25	al 100%	17	40	53	0	100

Ejemplos de comparación 1 a 3

Las reacciones de HDI, IPDI y H_{12} MDI se realizaron análogamente al procedimiento de los ejemplos según la invención, con hidróxido de benciltrimetilamonio como disolución en metanol (Triton® B, empresa Aldrich), siguiendo el ejemplo del documento EP-A 0010589.

Ejemplo de comparación 1a

Reacción de HDI

Ejemplo	Catalizador	Cantidad [% molar]	Tiempo [h]	T [°C]	Grado de reacción [%]	Tipo 1 [% molar]	Tipo 2 [% molar]	Tipo 3 [% molar]
1a	Triton® B	0,035	0,25	60	42,7	2,1	94,4	3,5

Ejemplo de comparación 2a

Reacción de IPDI

Ejemplo	Catalizador	Cantidad [% molar]	Tiempo [h]	T [°C]	Grado de reacción [%]	Tipo 1 [% molar]	Tipo 2 [% molar]
2a	Triton® B	0,18	1	40	48,6	0	100

Ejemplo de comparación 3a

Reacción de H_{12} MDI

Ejemplo	Catalizador	Cantidad [% molar]	Tiempo [h]	T [°C]	Grado de reacción [%]	Tipo 1 [% molar]	Tipo 2 [% molar]
3a	Triton® B	0,2	21,5	40	51,7	1,2	98,8

Como puede observarse, el hidróxido de tetraalquilamonio, que está formado como una sal, es muy activo, pero da lugar a sólo una pequeña proporción de uretdiona en la mezcla de producto. En el caso de la reacción de HDI se observa incluso una clara formación de estructuras de iminooxadiazinodiona. Por el contrario, los catalizadores según la invención, dependiendo de su patrón de sustitución en azufre y nitrógeno, dan lugar a unas relaciones uretdiona/isocianurato muy variables para una actividad catalítica igualmente muy elevada. Además, en la reacción de HDI, que es alifático lineal, se observa una impresionantemente elevada selectividad respecto a la estructura de isocianurato, no teniendo lugar simultáneamente la formación del trímero asimétrico (tipo 3) en absoluto.

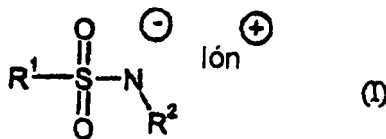
Ejemplo 30

*Ejemplo de procedimiento*5 *Trimerización de 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano*

Una cantidad de 500 g (1,91 mol) de 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano se desgasificó al vacío (2 hPa) durante 30 min, a continuación se gaseó con nitrógeno seco y se calentó a 60°C. Después se añadieron en agitación 2,3 g (3,3 mmol) de una disolución de catalizador al 60% del catalizador del ejemplo 9 disuelto en 2-etil-1,3-hexanodiol, durante un transcurso de tiempo de 1 hora, de tal modo que la temperatura en la mezcla de reacción no superó los 70°C. Después de finalizar la adición del catalizador, la reacción de trimerización se interrumpió mediante la adición de 0,7 g (3,3 mmol) de fosfato de dibutilo. El contenido de NCO de la mezcla fue del 25,8%, correspondiente a un grado de oligomerización del 19,0%. A la disolución cruda transparente y ligeramente amarilla se añaden ahora 26,5 g de un isocianuratopoliisocianato basado en HDI, obtenido según el ejemplo 12 del documento EP-A 330966, y a continuación se elimina el exceso de 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano por destilación de película, como se describe en el ejemplo 2. La resina sólida obtenida se disolvió con una mezcla de 2-acetato de 1-metoxipropilo y xileno (1:1) y se ajustó a un contenido de sólidos del 70%. Se obtuvo una disolución clara y transparente de poliisocianato con un contenido de NCO del 10,4%, un contenido de 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano monomérico del 0,2% y una viscosidad (23°C) de 6.060 mPa·s.

REIVINDICACIONES

1. Uso de sales de sulfonamidas de fórmula (I)



en la que

R^1 , R^2 son, independientemente entre sí, restos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos, iguales o distintos, dado el caso ramificados, sustituidos y/o conteniendo heteroátomos e

$\text{Ión}^{(+)}$ es un catión inorgánico u orgánico,

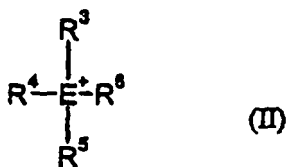
para la oligomerización de isocianatos.

2. Uso de sales de sulfonamidas de fórmula (I) para la oligomerización de isocianatos según la reivindicación 1, **caracterizado** porque

R^1 es un resto alifático o cicloalifático de C_1 - C_{18} , dado el caso ramificado que, dado el caso, presenta hasta 3 heteroátomos de los elementos oxígeno, azufre, nitrógeno y/o dado el caso sustituyentes halógeno, cianuro, nitro, alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi y/o dialquilamino,

R^2 es un resto según la definición de R^1 o es fenilo, pirrolidino, piperidino, piperazino, morfolino, 2-pirimidinilo, 2-tiazolilo, 2-benzotiazolilo, 2-pirazilo, 2-piridilo o 4-piridilo e

$\text{Ión}^{(+)}$ es Li^+ , Na^+ , K^+ o un catión amonio o fosfonio monovalente de fórmula general (II)



en la que

E es nitrógeno o fósforo y

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 son, independientemente entre sí, restos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos de C_1 - C_{18} , iguales o distintos y conteniendo, dado el caso, heteroátomos.

3. Procedimiento para la oligomerización de isocianatos, en el que se oligomerizan

a) uno o varios compuestos orgánicos con una funcionalidad NCO media ≥ 1 , en presencia de

b) un catalizador que contiene una o varias sales de sulfonamidas según las reivindicaciones 1 ó 2 y

c) opcionalmente disolventes.

4. Procedimiento para la oligomerización de isocianatos según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la oligomerización de NCO se realiza, a una temperatura de 20-100°C, hasta que hayan reaccionado el 10-60% molar de todos los grupos NCO y la reacción de oligomerización se interrumpe entonces mediante la adición de un veneno de catalizador y el isocianato monomérico que no ha reaccionado se separa por destilación.