

320968

P - 32.495

473.818 - C

20



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 460 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

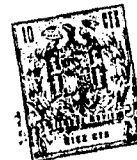
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN FENILENPOLIISOCIANATO POLIHALOGENADO".

La presente invención se refiere a poliisocianatos aromáticos polihalogenados, y a un procedimiento para su preparación. Más en particular, la invención se refiere a un procedimiento para preparar poliisocianatos aromáticos polihalogenados, con grandes rendimientos, por fosgenación de poliaminas aromáticas polihalogenadas.

5

Es sabido que la fosgenación, bajo condiciones de fosgenación usual en frío-caliente, en dos operaciones, de poliaminas aromáticas muy cloradas en las que cada posición orto respecto a un grupo amino está susti-

10



20.00

tuída con halógeno, tal como 2,4,6-triclorofenilén-1,3-
diamina, 2,4,5,6-tetraclorofenilén-1,3-diamina, 2,3,5,6-
tetraclorofenilén-1,4-diamina, y una serie de triaminas
aromáticas cloradas, así como las correspondientes diaminas
5 y triaminas bromadas, produce predominantemente una conver-
sión solo parcial de los grupos amino, con formación de
aminoarilisocianatos, como se describe en la Patente EE.UU.
2.884.435. Los poliisocianatos, derivados de la conversión
total de todos los grupos amino presentes en las poliaminas
10 polihalogenadas originales, sometidas a la fosgenación, se
forman solo en pequeñas cantidades, como productos secunda-
rios. Se ha hallado con sorpresa que la fosgenación de las
poliaminas polihalogenadas en las que cada posición orto res-
pecto a un grupo amino está sustituida con un halógeno, se-
15 gún la invención, producen la conversión total de todos los
grupos amino a grupos isocianato, dando poliisocianatos ha-
logenados.

El procedimiento de fosgenación de la invención
se efectúa introduciendo una solución de la poliamina en un
20 disolvente inerte, a temperatura elevada, en un reactor de
fosgenación, e introduciendo simultáneamente un exceso de
fosgeno en el reactor. Se puede emplear fosgeno gaseoso o
fosgeno líquido. La temperatura durante la fosgenación se
mantiene a aproximadamente 130-180°C., preferiblemente a
25 160-170°C. Se puede aplicar presión atmosférica o presión
superatmosférica, de hasta aproximadamente 10,5 kg/cm² ó más.
El mono- o diclorobenceno, alfa-cloronaftaleno, xileno, és-
teres aromáticos y alifáticos del ácido carbónico, cetonas,
30 etc., son disolventes orgánicos inertes adecuados. Se puede



emplear un exceso de fosgeno, comprendido entre 2 y 10 moles de fosgeno por cada equivalente de grupo amino. Una vez terminada la reacción de fosgenación, el exceso de fosgeno y el cloruro de hidrógeno formados se pueden separar por cualquier método usual, tal como purgando la mezcla de reacción, a temperatura elevada, con un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono, etc. Después de la evaporación del disolvente, los poliisocianatos formados son aislados por destilación fraccionada, por cristalización o por cualquiera de los otros métodos bien conocidos en la técnica.

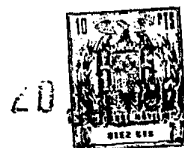
Entre las poliaminas aromáticas polihalogenadas útiles como materiales de partida en el procedimiento de la invención, se incluyen aquellas poliaminas aromáticas en las que cada posición orto respecto a un grupo amino está sustituida con un halógeno elegido del grupo que consta de cloro, bromo y fluor. Entre las poliaminas aromáticas adecuadas se incluyen la 2,4,6-tricloro fenilén-1,3-diamina, 2,4,5,6-tetracloro-1,3-diamina, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-diamina, 2,3,6-triclorofenilén-1, 3,5-triamina, etc., y los correspondientes derivados de bromo y fluor.

El procedimiento de la invención puede funcionar como procedimiento tanto discontinuo como continuo.

En el siguiente ejemplo, que se ha de considerar como no limitativo, se muestra una realización específica de la invención.

Ejemplo 1

El aparato utilizado en este experimento fué



un recipiente de reacción de resinas, de 4000 ml., completamente provisto de deflectores, equipado con un agitador tipo turbina, un termómetro, un condensador de reflujo, una entrada de fosgeno y una entrada para la solución de alimentación de amina. Ambas entradas están profundamente sumergidas, por debajo del agitador.

Se puso en el reactor o-diclorobenceno (1000 ml.), y se saturó de fosgeno a 160°C. Se bombeó al reactor una solución de 123 g. (0,5 moles) de 2,3,5,6-tetraclorofenilén-1,4-diamina en 1500 ml de o-diclorobenceno, precalentada a aproximadamente 100°C., usando una bomba dosificadora con caudal uniforme de aproximadamente 600 ml./hora. Simultáneamente se introdujo en la mezcla de reacción un exceso de fosgeno gaseoso, con caudal correspondiente a una relación molar fosgeno:diamina igual a 8:1. La mezcla de reacción se agitó a aproximadamente 1500 rpm., y se mantuvo a 160-170°C. El cloruro de hidrógeno y exceso de fosgeno se sacaron por el condensador enfriado por agua. Una vez terminada la fosgenación, la mezcla de reacción se purgó con nitrógeno seco a 160°C. durante 1 hora, para separar el fosgeno que no había reaccionado, y el cloruro de hidrógeno. Se separaron por filtración pequeñas cantidades de material sólido. Una determinación de grupos NCO-, por titulación con di-n-butilamina, mostró una conversión de 73%, de la totalidad de grupos NH₂ cargados a grupos NCO-. La destilación fraccionada dió 88,6 g. (59,5% del rendimiento teórico) de 2,3,5,6-tetraclorofenilén-1,4-diisocianato, que destilaba a 125-130°C/0,05 mm Hg.; contenido de NCO, 28,4%; p.f., 109°C. El espectro infrarrojo del producto fué idéntico al del tetraclorofeniléndiiso-



cianato que se obtuvo por percloración de p-fenilén-diisocianato. Se obtuvo aproximadamente el mismo rendimiento de producto purificado después de evaporar el disolvente y recristalizar el residuo con ligroína.

5 Los nuevos poliisocianatos de la invención se pueden hacer reaccionar con poliéteres polioles, tal como glicerina propoxilada de peso molecular igual a 3000, y en presencia de catalizadores y agentes de hinchamiento adecuados, formando espuma de poliuretano muy
10 resistente a la llama.

 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 21 de julio de 1965, bajo el nº 473.818, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.
15

- N O T A -

 Los puntos de invención propia y nueva que se
20 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

 1.- Procedimiento para preparar un fenilénpoliisocianato polihalogenado, que comprende introducir simultáneamente en un reactor: (1) una solución de una
25 fenilénpoliamina polihalogenada, que tenga en cada posición orto respecto a un grupo amino un halógeno elegido del grupo que consta de cloro, bromo y fluor, en un disolvente orgánico inerte, y (2) fosgeno, y hacer
30 reaccionar en dicho reactor, con mezclado, a una tem-

20



peratura de aproximadamente 130 a 180°C., a dicha diamina y dicho fosgeno, produciendo el correspondiente fenilén-poliisocianato polihalogenado.

5 2.- Procedimiento según el punto 1, en el que dicho disolvente orgánico inerte es o-diclorobenceno.

3.- Procedimiento según el punto 1, en el que dicha diamina es 2,3,5,6-tetraclorofenilén-1,4-diamina.

10 4.- Procedimiento según el punto 1, en el que dicho disolvente orgánico inerte es o-diclorobenceno, y dicha diamina es 2,3,5,6-tetraclorofenilén-1,4-diamina.

5.- Un procedimiento para preparar un fenilén-poliisocianato polihalogenado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

20 JUL 1966

P.A.

Alberto de Elizaburu
P. A.

fb.

M. G. U.