

352533

P.- 38.008
USSN 629.389-C
C 3964

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por veinte años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 275 Winchester Avenue, New Haven, Connecticut, Estados Unidos de América

por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ISO-
CIANATOS AROMATICOS "

(Clase Internacional C07b)

3-5-68

- 1 -



PROCEDIMIENTO

Este invento se refiere a un procedimiento mejorado para preparar isocianatos orgánicos directamente a partir del correspondiente compuesto orgánico nitrado.

5

Los isocianatos orgánicos se utilizan extensamente en la preparación de espumas, recubrimientos, y fibras de uretano, así como para la preparación de insecticidas, pesticidas y similares. Los procedimientos comerciales para preparar isocianatos orgánicos utilizan la hidrogenación catalítica de un compuesto orgánico nitrado para formar la correspondiente amina, seguido por reacción de la amina con fosgeno para formar el correspondiente isocianato. Estos procedimientos son complejos y costosos, y es evidente la necesidad de un procedimiento simplificado, menos costoso.

10

15

Con el fin de crear una técnica simplificada, se ha propuesto hacer reaccionar un compuesto orgánico nitrado con monóxido de carbono en la presencia de un catalizador. Por ejemplo, la patente británica número 1.025.436 describe un procedimiento para preparar isocianatos a partir de los correspondientes compuestos nitrados haciendo reaccionar un compuesto orgánico nitrado con monóxido de carbono en la presencia de un catalizador a base de metal noble. Este procedimiento no se utiliza comercialmente ya que no se forman más que cantidades muy pequeñas de isocianatos orgánicos cuando un compuesto orgánico nitrado tal como dinitrotolueno es hecho reaccionar con monóxido de carbono utilizando un catalizador a base de metal noble, tal como tricloruro de rodio, dicloruro de paladio,

20

25

30



tricloruro de iridio, tricloruro de osmio y similares.

Otras técnicas simplificadas propuestas utilizan otros sistemas catalíticos. Por ejemplo, la patente belga número 672.405 titulada "Procedimiento para la preparación de isocianatos orgánicos" describe la utilización de un sistema catalítico de un metal noble y/o de un ácido de Lewis en la reacción entre un compuesto orgánico nitrado con monóxido de carbono.

Desafortunadamente, el rendimiento de isocianatos orgánicos proporcionado por estas técnicas simplificadas no ha sido suficientemente importante para justificar su utilización a una escala comercial.

Un objeto principal de este invento es el de crear un procedimiento mejorado para la preparación de isocianatos orgánicos.

Otro objeto del invento es el de crear una nueva técnica para aumentar la eficacia del sistema catalítico en la reacción para preparar isocianatos orgánicos directamente a partir de compuestos orgánicos nitrados.

Todavía otro objeto del invento es el de crear un procedimiento mejorado para preparar isocianatos orgánicos en el que el componente de isocianato orgánico del producto es estabilizado según es producido durante la reacción.

Un objeto adicional del invento es el de crear una nueva técnica para regenerar especies de catalizadores activos en el sistema de reacción.

Todavía otro objeto del invento es el de crear la conversión de pequeñas cantidades de agua (ya esté presente en los reaccionantes, ya se forme durante la



reacción de isocianato), para formar productos que no reaccionan en forma destructiva con isocianatos.

Un objeto adicional de este invento es el de aumentar los rendimientos de isocianatos convirtiendo en isocianatos cualquier cantidad de compuestos del tipo de urea formados durante la reacción.

Este y otros objetos del invento resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada del mismo.

Se ha descubierto ahora que los objetos antes mencionados se logran cuando un compuesto orgánico aromático nitrado es hecho reaccionar con monóxido de carbono en la presencia de un catalizador y de un halogenuro de ácido. La proporción de halogenuro de ácido es equivalente generalmente a entre aproximadamente 0,005 y aproximadamente 0,1 moles de halogenuro de ácido por mol de grupos nitro en el compuesto aromático nitrado.

Con más detalle, se puede emplear como reaccionante cualquier compuesto aromático nitrado capaz de ser convertido en un isocianato orgánico. El término "compuesto aromático nitrado", tal como se utiliza por toda la descripción y en las reivindicaciones, se pretende que incluya compuestos aromáticos nitrados no sustituidos así como sustituidos. Ejemplos típicos de compuestos aromáticos nitrados apropiados que pueden ser hechos reaccionar para formar isocianatos, incluyen los siguientes:



1.- Compuestos aromáticos nitrados

- 5
- a) Nitrobencono
 - b) Nitronaftalenos
 - c) Nitroantracenos
 - d) Nitrobifenilos
 - e) Bis(nitrofenil)metanos
 - f) Bis(nitrofenil)éteres
 - g) Bis(nitrofenil)tioéter
 - h) Bis(nitrofenil)sulfonas
 - 10 i) Nitrodifenoxialcanos
 - j) Nitrofenotiazinas

15 Todos los compuestos antes mencionados pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes adicionales, tales como nitro, nitroalcohilo, alcohilo, alquenilo, alcoxi, ariloxi, halógeno, alcohiltio, ariltio, carboxialcohilo, ciano, isocianato, y similares, y pueden ser empleados en calidad de reaccionantes en el nuevo procedimiento de este invento. Ejemplos específicos de compuestos aromáticos nitrados sustituidos apropiados que se pueden utilizar son los siguientes:

20

- 1.- Orto-nitrotolueno
- 2.- Meta-nitrotolueno
- 3.- Para-nitrotolueno
- 4.- Orto-nitro-para-xileno
- 25 5.- 2-metil-1-nitronaftaleno
- 6.- Meta-dinitrobenceno
- 7.- Para-dinitrobenceno
- 8.- 2,4-dinitrotolueno
- 9.- 2,6-dinitrotolueno
- 30 10.- dinitromesitileno



- 11.- 4,4'-dinitrobifenilo
- 12.- 2,4-dinitrobifenilo
- 13.- 4,4'-dinitrodibencilo
- 14.- Bis(para-nitrofenil)metano
- 5 15.- Bis(2,4-dinitrofenil)metano
- 16.- Bis(para-nitrofenil)éter
- 17.- Bis(2,4-dinitrofenil)éter
- 18.- Bis(para-nitrofenil)tioéter
- 19.- Bis(para-nitrofenil)sulfona
- 10 20.- Bis(para-nitrofenoxi)etano
- 21.- Nitrofenil nitrometano
- 22.- 2,4,6-trinitrotolueno
- 23.- 1,3,5-trinitrobenceno
- 24.- 1-cloro-2-nitrobenceno
- 15 25.- 1-cloro-4-nitrobenceno
- 26.- 1-cloro-3-nitrobenceno
- 27.- 2-cloro-6-nitrotolueno
- 28.- 4-cloro-3-nitrotolueno
- 29.- 1-cloro-2,4-dinitrobenceno
- 20 30.- 1,4-dicloro-2-nitrobenceno
- 31.- alfa-cloro-para-nitrotolueno
- 32.- 1,3,5-tricloro-2-nitrobenceno
- 33.- 1,3,5-tricloro-2,4-dinitrobenceno
- 34.- 1,2-dicloro-4-nitrobenceno
- 25 35.- alfa-cloro-meta-nitrotolueno
- 36.- 1,2,4-tricloro-5-nitrobenceno
- 37.- 1-bromo-4-nitrobenceno
- 38.- 1-bromo-2-nitrobenceno
- 39.- 1-bromo-3-nitrobenceno
- 30 40.- 1-bromo-2,4-dinitrobenceno



- 41.- Alfa, alfa-dibromo-para-nitrotolueno
42.- alfa-bromo-para nitrotolueno
43.- 1-fluoro-4-nitrobenceno
44.- 1-fluoro-2,4-dinitrobenceno
5 45.- 1-fluoro-2-nitrobenceno
46.- Isocianato de orto-nitrofenilo
47.- Isocianato de meta-nitrofenilo
48.- Isocianato de para-nitrofenilo
49.- Orto-nitroanisol
10 50.- Para-nitroanisol
51.- Para-nitrofenetol
52.- Orto-nitrofenetol
53.- 2,4-dinitrofenetol
54.- 2,4-dinitroanisol
15 55.- 1-cloro-2,4-dimetoxi-5-nitrobenceno
56.- 1,4-dimetoxi-2-nitrobenceno
57.- Meta-nitrobenzaldehido
58.- Para-nitrobenzaldehido
59.- Cloruro de para-nitrobenzoilo
20 60.- Cloruro de meta-nitrobenzoilo
61.- Cloruro de 3,5-dinitrobenzoilo
62.- Para-nitrobenzoato de etilo
63.- Orto-nitrobenzoato de metilo
64.- Cloruro de meta-nitrobenceno sulfonilo
25 65.- Cloruro de para-nitrobenceno sulfonilo
66.- Cloruro de orto-nitrobenceno sulfonilo
67.- Cloruro de 4-cloro-3-nitrobenceno-sulfonilo
68.- Cloruro de 2,4-dinitrobenceno sulfonilo
69.- Anhidrido 3-nitro-ftálico
30 70.- Para-nitrobenzonitrilo



- 71.- Meta-nitrobenzonitrilo
- 72.- 3,3'-dimetoxi-4,4'-dinitro-bifenilo
- 73.- 3,3'-dimetil-4,4'-dinitro-bifenilo
- 74.- 2-isocianato-4-nitrotolueno
- 75.- 4-isocianato-2-nitrotolueno

5

Además, se pueden emplear también isómeros y mezclas de los antedichos compuestos aromáticos nitrados y compuestos aromáticos nitrados sustituidos, así como homólogos y otros compuestos afines. Generalmente, los compuestos aromáticos nitrados y los compuestos aromáticos nitrados sustituidos contienen entre aproximadamente 6 y aproximadamente 14 átomos de carbono.

10

15

Catalizadores que se pueden emplear en la nueva técnica de este invento incluyen elementos y compuestos de los elementos encontrados en los grupos Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIa, VIb, VIIa, VIII y la serie de los lantánidos de la tabla periódica. Cuando se comparó la eficacia como catalizador de un peso dado de estos metales y compuestos de metales, se encontró que ciertos metales y compuestos de estos metales tenían un efecto catalítico mucho mayor que otros. Estos metales, en forma elemental o de compuesto, que son preferidos por que muestran el efecto catalítico máximo, son los siguientes:

20

25

- 1.- Paladio
- 2.- Rodio
- 3.- Vanadio
- 4.- Molibdeno
- 5.- Wolframio
- 6.- Tántalo

30



- 7.- Cromo
- 8.- Niobio
- 9.- Platino
- 10.- Cobalto
- 11.- Níquel
- 12.- Germanio
- 13.- Estaño
- 14.- Osmio
- 15.- Cobre
- 16.- Plata

5

10

Otros metales que también se pueden emplear como catalizador en forma elemental o de compuestos, pero que son menos eficaces que los antes enumerados, son los siguientes:

15

- 1.- Aluminio
- 2.- Escandio
- 3.- Manganeso
- 4.- Hierro
- 5.- Zinc
- 6.- Galio
- 7.- Ytrio
- 8.- Zirconio
- 9.- Columbio
- 10.- Masurio
- 11.- Rutenio
- 12.- Cadmio
- 13.- Indio
- 14.- Lantano
- 15.- Hafnio
- 16.- Silicio

20

25

30

3-5-68



- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 17.- Renio
 - 18.- Iridio
 - 19.- Titanio
 - 20.- Oro
 - 21.- Mercurio
 - 22.- Talio
 - 23.- Plomo
 - 24.- Cerio
 - 25.- Praseodimio
 - 26.- Neodimio
 - 27.- Ilinio
 - 28.- Samario
 - 29.- Europio
 - 30.- Gadolinio
 - 31.- Terbio
 - 32.- Disprosio
 - 33.- Holmio
 - 34.- Erbio
 - 35.- Tulio
 - 36.- Yterbio
 - 37.- Lutecio

Compuestos de los anteriores elementos

que se pueden utilizar en el procedimiento de este invento incluyen óxidos, sulfatos, nitratos, halogenuros, carbonatos, sulfuros, oxalatos y similares, y preferiblemente un compuesto de uno de los antedichos elementos preferidos. Están incluidos en el último grupo óxido de platino, dióxido de platino, dibromuro de platino, dicloruro de platino, tetracloruro de platino, cianuro platinoso y sulfato de platino; halogenuros de paladio tales como di-



bromuro de paladio, dicloruro de paladio, difluoruro de
paladio y diyoduro de paladio; halogenuros de rodio tales
como tribromuro de rodio, tricloruro de rodio, trifluoru-
ro de rodio y triyoduro de rodio; óxidos de paladio, tales
5 como subóxido de paladio (Pd_2O), monóxido de paladio (PdO),
y dióxido de paladio (PdO_2); óxidos de rodio, tales como
monóxido de rodio (RhO), sesquióxido de rodio (Rh_2O_3), y
dióxido de rodio (RhO_2); óxido crómico (Cr_2O_3), dióxido de
cromo (CrO_2), y óxido cromoso (CrO); sesquióxido de molib-
10 deno (Mo_2O_3), dióxido de molibdeno (MoO_2), y trióxido de
molibdeno (MoO_3); monóxido de niobio (NbO), óxido de nio-
bio (NbO_2) y pentóxido de niobio (Nb_2O_5); dióxido de tánta-
lo (Ta_2O_2), tetraóxido de tántalo (Ta_2O_4), y pentóxido de
tántalo (Ta_2O_5); óxido wolfrámico (WO_2) y trióxido wolfrá-
15 mico (WO_3); y tetraóxido de vanadio (V_2O_4) y pentóxido de
vanadio (V_2O_5), mezclas de los mismos, y similares.

Además, se puede utilizar, como cataliza-
dor, carbonilos de ciertos elementos tales como níquel, co-
balto, hierro, rodio, molibdeno, cromo, wolframio y cloru-
20 ros de carbonilo de ciertos elementos tales como paladio,
rodio, y cualesquiera de los antedichos elementos capaces
de formar carbonilos y cloruros de carbonilo. Mezclas de
dos o más de estos compuestos pueden emplearse como siste-
ma catalítico.

Aunque todos los antedichos sistemas cata-
líticos, cuando se utilizan con halogenuros de ácido de
acuerdo con el procedimiento de este invento, tienen algún
efecto de aumentar el rendimiento de isocianatos orgánicos,
ciertos sistemas son significativamente más eficaces que
30 otros. Están incluidos en estos sistemas más eficaces los



compuestos por una mezcla de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en halogenuros de paladio, halogenuros de rodio, óxidos de paladio y óxidos de rodio, con un óxido de un elemento seleccionado del grupo que consiste en vanadio, molibdeno, wolframio, niobio, cromo y tántalo, con o sin otros catalizadores, y especialmente los siguientes:

- (1) Dicloruro de paladio y pentóxido de vanadio
- (2) Dicloruro de paladio y dióxido de molibdeno
- (3) Tricloruro de rodio y pentóxido de vanadio
- (4) Tricloruro de rodio y dióxido de molibdeno
- (5) Dicloruro de paladio, tricloruro de rodio y pentóxido de vanadio;
- (6) Tricloruro de rodio, tetracloruro de platino y pentóxido de vanadio;
- (7) Dicloruro de paladio, dióxido de molibdeno y bromuro cúprico;
- (8) Dicloruro de paladio, cloruro de rodio, pentóxido de vanadio y bromuro cúprico.

Quando se emplea uno de los sistemas catalíticos preferidos antes mencionados, la proporción en peso de compuesto de paladio o de rodio al óxido de los metales del grupo Vb o Vib en el sistema catalítico está generalmente en el margen entre aproximadamente 0,001:1 y aproximadamente 25:1, y preferiblemente dentro del margen entre aproximadamente 0,05:1 y aproximadamente 10:1, pero se pueden emplear, si se desea, proporciones mayores o menores. Cuando se emplean como parte del sistema catalítico otros aditivos catalíticos tales como bromuro cúprico, tetracloruro de platino y similares, la proporción en peso del adi



tivo catalítico al óxido de los metales del grupo Vb o VIb está también dentro de los márgenes de proporciones de catalizador antes mencionados.

5 El sistema catalítico puede estar autosoportado o depositado sobre un soporte o vehículo para dispersar el sistema catalítico, con el fin de aumentar su superficie eficaz. Alúmina, sílice, carbón, sulfato de bario, carbonato de calcio, amianto, bentonita, tierra de diatomeas, tierra de batán y materiales análogos son útiles como soportes para este fin.

10 La proporción del sistema catalítico está generalmente dentro del margen entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 100, y preferiblemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 60% en peso del compuesto aromático nitrado. Sin embargo, se pueden emplear, si se desea, proporciones mayores o menores.

15 El procedimiento de este invento se lleva a cabo en la presencia de un halogenuro de ácido capaz de aumentar la actividad del catalizador al mismo tiempo que estabiliza el isocianato aromático según se forma éste.

20 Halogenuros de ácido útiles en el procedimiento de este invento están seleccionados del grupo que consiste en halogenuros de ácidos de carbono, halogenuros de ácidos de azufre, halogenuros de ácidos de fósforo, halogenuros de ácidos de vanadio, y halogenuros de ácidos orgánicos (RCO Hal) y halogenuros de sulfonilo orgánicos (RSO₂ Hal) en que R está

25 seleccionado del grupo que consiste en un resto, aromático, alifático y aromático-alifático mixmo. Ejemplos típicos de halogenuros apropiados incluyen fosgeno, cloruro de tionilo, bromuro de tionilo, fluoruro de tionilo, cloruro de sulfo-

30



nilo, oxiclорuro de fósforo, oxifluoruro de fósforo, oxibromuro de fósforo, monobromuro de vanadilo, (VOBr), dibromuro de vanadilo (VOBr₂), tribromuro de vanadilo (VOBr₃), cloruro de vanadilo [(VO)₂Cl₇], dicloruro de vanadilo (VCCl₂), y tricloruro de vanadilo (VOCl₃). Cloruros de ácidos orgánicos apropiados incluyen cloruro de benzoilo, cloruro de acetilo, cloruro de propionilo, cloruro de oxalilo, cloruro de fumarilo, y cloruro de succinilo. Otros compuestos apropiados incluyen los cloruros de ácido carbónico y cloruros de ácido sulfónico descritos en la patente canadiense número 692.093, concedida el 4 de Agosto de 1964 a Ehrenfried H. Kober y otros.

La reacción se lleva a cabo en la presencia de una proporción eficaz de halogenuro de ácido. La proporción de halogenuro de ácido es equivalente generalmente a entre aproximadamente 0,005 y aproximadamente 0,1 y preferiblemente entre aproximadamente 0,006 y aproximadamente 0,09 moles de halogenuro de ácido por mol de grupos nitro en el compuesto aromático nitrado.

La reacción entre monóxido de carbono e isocianato orgánico puede efectuarse en la ausencia de un disolvente, pero se pueden obtener rendimientos globales mejorados de los isocianatos orgánicos cuando se emplea un disolvente que es químicamente inerte con respecto a los componentes del sistema de reacción. Disolventes apropiados incluyen disolventes alifáticos cicloalifáticos y aromáticos, tales como n-heptano, ciclohexano, benceno, tolueno y xileno, e hidrocarburos alifáticos y aromáticos halogenados tales como diclorometano, tetracloroetano, monocloronaftaleno, monoclorobenceno, diclorobenceno, tricloroeti-



leno, y percloroetileno, así como dióxido de azufre, mezclas de los mismos y similares.

La proporción de disolvente no es crítica y se puede emplear cualquier proporción que no requiera un equipo excesivamente grande para contenerlo. Generalmente, el porcentaje en peso de compuesto nitrado aromático en el disolvente está dentro del margen entre aproximadamente 5,0 y aproximadamente 75%, pero se pueden emplear, si se desea, proporciones mayores o menores.

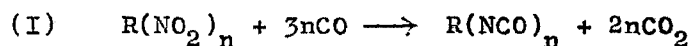
El orden de mezclado de los reaccionantes no es crítico y puede variar dentro de las limitaciones del equipo empleado. En una realización, el compuesto aromático nitrado, el sistema catalítico, el halogenuro de ácido y, si se desea, el disolvente, son cargados en un recipiente a presión apropiado tal como un autoclave que previamente había sido purgado con nitrógeno, y que está provisto preferiblemente con medios de agitación tal como un agitador o un mecanismo oscilante exterior. El monóxido de carbono es alimentado dentro del autoclave hasta que se alcanza una presión que está dentro del margen entre aproximadamente 2,10 y aproximadamente 700 kg/cm² manométricos, y preferiblemente entre aproximadamente 7 y aproximadamente 560 kg/cm² manométricos, pero se pueden emplear durante la reacción, si se desea, presiones mayores o menores.

En otra realización, uno o mas de los reaccionantes pueden ser alimentados continuamente dentro del reactor. Por ejemplo, el monóxido de carbono y el halogenuro de ácido pueden ser alimentados de forma continua ya sea separados o mezclados, a una carga de compuesto aromá-



tico nitrado que contiene el catalizador en la ausencia o presencia del disolvente. Otras modificaciones resultarán evidentes a un técnico en la materia, tales como la de alimentar todos los reaccionantes, y disolventes, si lo hay, de forma continua a la reacción, al mismo tiempo que se retiran de manera simultánea los gases de escape y los productos de reacción.

Generalmente, la cantidad de monóxido de carbono en el espacio libre del reactor es suficiente para mantener la presión deseada así como para proporcionar reaccionante para el procedimiento, según avanza la reacción. Si se desea, se puede alimentar monóxido de carbono adicional al reactor de forma intermitente o continuamente según avanza la reacción. Se cree que la reacción transcurre de acuerdo con la siguiente ecuación:



en que R es el resto orgánico del reaccionante de compuesto aromático nitrado del tipo antes definido, y n es el número de grupos nitro en el compuesto aromático nitrado.

La cantidad total de monóxido de carbono añadido durante la reacción está generalmente entre aproximadamente 3 y aproximadamente 50, y preferiblemente entre aproximadamente 8 y aproximadamente 15 moles de monóxido de carbono por grupo nitro en el compuesto aromático nitrado. Se pueden emplear, si se desea, cantidades mayores o menores. Las mayores necesidades de monóxido de carbono se utilizan generalmente en un procedimiento en el que se añade de forma continua el monóxido de carbono, pero una recirculación apropiada de las corrientes de gas que contienen monóxido de carbono reduce grandemente el consumo global de monóxi-



do de carbono.

La temperatura de reacción es mantenida por encima de aproximadamente 25°C y preferiblemente entre aproximadamente 100 y aproximadamente 250°C. Se pueden emplear medios de caldeo y de enfriamiento interiores y/o exteriores para mantener la temperatura dentro del reactor dentro del margen deseado.

El tiempo de reacción depende del compuesto aromático nitrado que está siendo hecho reaccionar, y del catalizador y de la cantidad de catalizador que están siendo cargados, así como del tipo de equipos que se emplean. Usualmente, se requieren entre aproximadamente 0,5 horas y 20 horas para obtener el grado de reacción deseado, pero se pueden emplear tiempos de reacción más cortos o más largos.

La reacción se puede llevar a cabo de manera discontinua, semi-continua o continua.

Después que se ha completado la reacción, la temperatura de la mezcla de reacción cruda puede ser disminuída hasta la temperatura ambiente, el recipiente a presión es puesto en comunicación con la atmósfera y los productos de reacción son retirados del recipiente de reacción. Se puede emplear una técnica de filtración u otra técnica apropiada de separación entre sólido y líquido para separar el catalizador del producto de reacción, y se emplea preferiblemente la destilación fraccionada para aislar el isocianato aromático del producto de reacción. Sin embargo, se pueden emplear otras técnicas de separación apropiadas tales como extracción, sublimación, etc., para separar el isocianato aromático del compuesto nitrado aro-

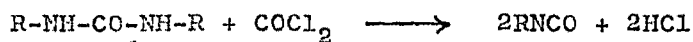


mático que no ha reaccionado, del halogenuro de ácido, y de cualesquiera subproductos que se puedan haber formado.

La presencia de una pequeña proporción de un halogenuro de ácido en el sistema en el que el compuesto nitrado aromático está siendo convertido directamente en un isocianato aromático por medio de monóxido de carbono en la presencia de un catalizador, tal como se ha especificado anteriormente, dá como resultado rendimientos mejorados de isocianato aromático cuando se compara con reacciones similares en las que no está presente halogenuro de ácido. Aunque no se entiende completamente el modo de acción del halogenuro de ácido en el nuevo sistema de reacción de este invento, hay evidencia de los siguientes efectos que a su vez activan la reacción para dar mayores rendimientos de isocianatos aromáticos.

1.- El agua, que puede ser introducida con los reaccionantes como una impureza inherente o puede formarse durante la reacción, reacciona con el halogenuro de ácido para formar productos inocuos; por ejemplo, el fosgeno reacciona con agua para dar cloruro de hidrógeno y dióxido de carbono. Así, al menos parte del agua es eliminada del sistema de reacción y por lo tanto no puede reaccionar con el compuesto de isocianato deseado para dar productos del tipo de urea.

2.- Cualesquiera productos del tipo de urea formados durante la reacción son convertidos por medio de fosgeno en los correspondientes isocianatos de acuerdo con la siguiente reacción:



3.- Se ha establecido que los halogenuros



de metal noble, tales como por ejemplo dicloruro de paladio y tricloruro de rodio, que son parte de los sistemas catalíticos empleados para la conversión directa de compuestos aromáticos nitrados en isocianatos aromáticos por medio de monóxido de carbono, son reducidos en el curso de la reacción parcialmente a paladio y rodio metálicos. Se ha establecido además que los sistemas catalíticos que consisten en metales nobles en forma metálica en combinación con co-catalizadores de metales no nobles, no son muy eficaces para la conversión de compuestos aromáticos nitrados en isocianatos aromáticos, a menos que esté presente en la mezcla de reacción un halogenuro de ácido tal como se indica anteriormente. La presencia de un halogenuro de ácido en unión con monóxido de carbono conduce a la oxidación de los metales nobles metálicos para dar especies activas de catalizador, y activa por lo tanto la actividad del sistema catalítico y prolonga su duración.

4.- Cualquier halogenuro de ácido no utilizado para eliminar agua desde el sistema o para convertir los productos del tipo de urea en isocianatos, o para convertir especies metálicas inactivas en especies catalíticas activas estabilizará el isocianato formado de acuerdo con este invento.

Los isocianatos aromáticos producidos de acuerdo con la técnica de este invento son apropiados para utilizarse para preparar compuestos de uretano tales como espumas, recubrimientos, fibras y similares, haciendo reaccionar el isocianato orgánico con un poliéter-poliol apropiado en la presencia de un catalizador y, si se desea, un agente espumante, y como compuestos intermedios



para compuestos biológicamente activos.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar adicionalmente el invento sin tener ninguna intención de estar limitado por los mismos. Todas las partes y porcentajes están en peso, salvo que se especifique otra cosa.

E J E M P L O I

En un autoclave de acero inoxidable de 100 ml se introdujeron 6,0 g de nitrobenzenu, 3% de dicloruro de paladio, 2% de pentóxido de vanadio, basado en el peso de nitrobenzenu, y 5 ml de ortodichlorobenzenu que contenía 2,5% de fosgenu. El autoclave fué cerrado herméticamente, fué purgado con monóxido de carbono, fué puesto en comunicación con la atmósfera y después fué llenado con monóxido de carbono hasta una presión de 146 kg/cm² manométricos. El autoclave y el contenido del mismo fueron calentados acto seguido hasta una temperatura de 190°C durante 1,5 horas con agitación, mientras se obtenía una presión máxima de 199 kg/cm² manométricos. Al final de este periodo, el autoclave fué puesto en comunicación con la atmósfera, después abierto y el contenido fué retirado para análisis. El análisis por cromatografía en fase vapor mostró una conversión de nitrobenzenu de 100% y un rendimiento de isocianato de fenilo de 67%.

E J E M P L O II

Empleando el aparato del Ejemplo I, el autoclave fué cargado con 3,0 g de 2,4-dinitrotolueno, 3% de tricloruro de rodio, 6% de pentóxido de vanadio, basado en el peso de dinitrotolueno y 5 ml de ortodichlorobenzenu que contenía 2,5% de fosgenu. Después de someter la carga



a condiciones de reacción similares a las del Ejemplo I, el producto de reacción fué retirado y filtrado. El análisis del filtrado mostró una conversión de dinitrotolueno de 32,7%, un rendimiento de isocianatos orgánicos de 51,5% y un rendimiento de diisocianato de tolueno de 11,9%.

E J E M P L O 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que el fosgeno en ortodichlorobenceno fué reemplazado por cloruro de tionilo. La conversión de nitrobenzeno fué de 100% y el rendimiento de isocianato de fenilo fué de 44,5%.

E J E M P L O 4

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, con excepción de que el fosgeno en el ortodichlorobenceno fué reemplazado por cloruro de benzoilo. El análisis del filtrado mostró una conversión de nitrobenzeno de 100%, y un rendimiento de isocianato de fenilo de 69,2%.

E J E M P L O 5

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I con la excepción de que el fosgeno en el ortodichlorobenceno fué reemplazado por cloruro de oxalilo. El análisis del filtrado mostró una conversión de 42,3%, y un rendimiento de isocianato de fenilo de 72,6%.

E J E M P L O 6

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I con la excepción de que el fosgeno en el ortodichlorobenceno fué reemplazado por cloruro de sulfurilo. El análisis del filtrado mostró, una conversión de 88,7% y un rendimiento de isocianato de fenilo de 66,6%.

E J E M P L O 7

El autoclave del Ejemplo I fué cargado con



6,0 g de nitrobenzeno, 1% de dicloruro de paladio, 6% de pentóxido de vanadio y 1% de oxidicloruro de vanadio, basado en el peso del nitrobenzeno. El autoclave fué cerrado herméticamente, purgado con monóxido de carbono, puesto en comunicación con la atmósfera y después llenado con monóxido de carbono hasta una presión de 94 kg/cm² manométricos. El autoclave y su contenido fueron calentados entonces hasta una temperatura de 190°C durante un periodo de 1,5 horas, con agitación, al mismo tiempo que se alcanzaba una presión máxima de 133 kg/cm² manométricos. El análisis del filtrado resultante mostró una conversión de nitrobenzeno de 57,1% y un rendimiento de isocianato de fenilo de 45,1%.

E J E M P L O 8

El autoclave del Ejemplo I fué cargado con 6 g de nitrobenzeno, 3% de tricloruro de rodio, 2% de pentóxido de vanadio y 1% de oxicloruro de fósforo, basado en el peso del nitrobenzeno, y 5 ml de ortodiclorobenceno. Siguiendo el procedimiento del Ejemplo I, excepto que la presión inicial del monóxido de carbono era de 181 kg/cm² manométricos y la presión máxima durante la reacción era de 282 kg/cm² manométricos, la carga fué hecha reaccionar para producir isocianato de fenilo. El análisis del filtrado mostró una conversión de nitrobenzeno de 71,2% y un rendimiento de isocianato de fenilo de 48,4%.

Diversas modificaciones del invento, algunas de las cuales han sido citadas anteriormente, pueden emplearse sin apartarse del espíritu del invento.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 10 de Abril de



1967, bajo el nº 629.389, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

10 1.- Un procedimiento para preparar isocianatos aromáticos directamente por la reacción de un compuesto aromático nitrado con monóxido de carbono en la presencia de un catalizador a presión elevada y a temperatura elevada, caracterizado por la mejora que comprende efectuar la reacción en la presencia de una pequeña proporción de un halogenuro de ácido.

15 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en que la proporción de halogenuro de ácido es equivalente a entre aproximadamente 0,005 y aproximadamente 0,1 moles de halogenuro de ácido por mol de grupos nitro en dicho compuesto aromático nitrado.

20 3.- El procedimiento de la reivindicación 2, en que dicho compuesto aromático nitrado está seleccionado del grupo que consiste en nitrobeneno, monoisocianato-mononitrotoluenos, dinitrotoluenos y mezclas de los mis



mos.

- 4.- El procedimiento de la reivindicación 2, en que dicho catalizador es una mezcla de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en halogenuros de paladio, halogenuros de rodio, óxidos de paladio y óxidos de rodio, con al menos un óxido de un elemento seleccionado del grupo que consiste en vanadio, molibdeno, wolframio, niobio, cromo y tántalo.
- 5.- El procedimiento de la reivindicación 2, en que dicho halogenuro de ácido es cloruro de benzoilo.
- 6.- El procedimiento de la reivindicación 2, en que dicho halogenuro de ácido es cloruro de tionilo.
- 7.- El procedimiento de la reivindicación 2, en que dicho halogenuro de ácido es fosgeno.
- 8.- El procedimiento de la reivindicación 2, en que dicho halogenuro de ácido es cloruro de oxalilo.
- 9.- El procedimiento de la reivindicación 2, en que dicho halogenuro de ácido es cloruro de sulfuri-
lo.
- 10.- El procedimiento de la reivindicación 2, en que dicho halogenuro de ácido es oxiclорuro de vanadio.
- 11.- El procedimiento de la reivindicación 2, en que dicho halogenuro de ácido es oxiclорuro de fósforo.
- 12.- El procedimiento de la reivindicación 3, en que dicho catalizador es una mezcla de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en halogenuros de paladio, halogenuros de rodio, óxidos de paladio y óxidos de rodio con al menos un óxido de un elemento selec



cionado del grupo que consiste en vanadio, molibdeno, wolframio, niobio, cromo y tántalo, y en que dicho halogenuro de ácido está seleccionado del grupo que consiste en cloruro de benzoilo, cloruro de tionilo, fosgeno, cloruro de oxalilo, cloruro de sulfurilo, oxiclорuro de vanadio y oxiclорuro de fósforo.

5

13.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ISO
CIANATOS AROMATICOS"

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

10

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 7 MAY. 1968

P. A.

Albano de Elzabari
[Handwritten signature]