

352534

P.- 38.010

USSM 629.367-C
C-4210

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 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 UN ISOCIANATO ORGANICO" (Clase Internacional C07b).

10.5.68



Extracto de la descripción.- En el procedimiento para preparar un isocianato orgánico haciendo reaccionar un compuesto orgánico nitrado con monóxido de carbono en la presencia de un catalizador, la mejora que comprende emplear, en calidad de dicho catalizador, un sistema catalítico compuesto por una mezcla de (a) un compuesto inorgánico de cobre, (b) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en paladio elemental, rodio elemental, halogenuros de paladio, halogenuros de rodio, óxido de paladio, y óxidos de rodio, y (c) al menos un óxido de un elemento seleccionado del grupo que consiste en vanadio, molibdeno, wolframio, niobio, cromo y tántalo.

Procedimiento. Este invento se refiere a la preparación de isocianatos orgánicos a partir de compuestos orgánicos nitrados.

Los isocianatos orgánicos son utilizados 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, seguida 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 menos costoso, simplificado.

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, 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 isocianato orgánico proporcionado por estas técnicas simplificadas no ha sido suficientemente importante para justificar su utilización en 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 un nuevo sistema catalítico útil para la conversión directa de compuestos orgánicos nitrados en los correspondientes isocianatos orgánicos.

Todavía un objeto adicional es el de crear un



procedimiento mejorado para preparar isocianato de fenilo, diisocianatos de tolueno e isocianato-nitrotoluenos.

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 nitrado es hecho reaccionar con monóxido de carbono a una presión elevada y a temperatura elevada, en la presencia de un sistema catalítico compuesto por una mezcla de (a) un compuesto de cobre inorgánico, (b) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en paladio elemental, rodio elemental, halogenuros de paladio, halogenuros de rodio, óxidos de paladio, y óxidos de rodio, y (c) al menos un óxido de un elemento seleccionado del grupo que consiste en vanadio, molibdeno, wolframio, niobio, cromo y tántalo.

Se puede emplear, en calidad de reaccionante, cualquier compuesto orgánico nitrado capaz de ser convertido en un isocianato orgánico. Generalmente, se pueden hacer reaccionar compuestos nitrados mononitrados o polinitrados aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos, que pueden estar sustituidos, si se desea, con el fin de formar los correspondientes monocisocianatos o poliisocianatos por el nuevo procedimiento de este invento. El término "compuesto orgánico nitrado" se utiliza por toda la descripción y las reivindicaciones para definir compuestos orgánicos nitrados no sustituidos así como sustituidos del tipo aquí descrito. Ejemplos típicos de compuestos orgánicos nitrados apropiados que se pueden hacer reaccionar para formar



isocianatos, incluyen lo siguiente:

I. Compuestos aromáticos nitrados.- a) nitroben-
ceno; b) nitronaftalenos; c) nitroantracenos; d) nitrobi-
fenilos; e) bis(nitrofenil)metanos; f) bis(nitrofenil)éte-
res; g) bis(nitrofenil)tioéter; h) bis(nitrofenil)sulfo-
nas; i) nitrodifenoxialcanos; j) nitrofenotiazinas.

II. Nitrocicloalcanos.- a) nitrociclobutano;
b) nitrociclopentano c) nitrociclohexano; d) dinitroci-
clohexanos; e) bis(nitrociclohexil)metanos.

III. Nitroalcanos.- a) nitrometanos; b) nitroeo-
tano; c) nitropropano; d) nitrobutanos; e) nitrohexanos;
f) nitrooctanos; g) nitrooctadecanos; h) dinitroetano;
i) dinitropropanos; j) dinitrobutanos; k) dinitrohexanos;
l) dinitrodecanos; m) fenilnitrometano; n) bromofenil ni-
trometanos; o) nitrofenilnitrometanos; p) metoxifenilnitro-
metanos; q) bis-(nitrometil)ciclohexanos; r) bis(nitrome-
til)bencenos.

Todos los compuestos antes mencionados pueden es-
tar sustituidos con uno o más sustituyentes adicionales,
tales como nitro, nitroalcoholo, alcoholo, alqueno, al-
coxi, ariloxi, halógeno, alcoholtio, ariltio, carboxial-
coholo, ciano, isocianato, y similares, y pueden ser em-
pleados en calidad de reaccionantes en el nuevo procedi-
miento de este invento.

Ejemplos específicos de compuestos orgánicos ni-
trados sustituidos apropiados que se pueden utilizar, son
los siguientes:

1.- Orto-nitrotolueno; 2.- meta-nitrotolueno;
3.- para-nitrotolueno; 4.- Orto-nitro-para-xileno; 5.- 2-
metil-1-nitronaftaleno; 6.- meta-dinitrobenceno; 7.- para-



16

- dinitrobenceno; 8.- 2,4-dinitrotolueno; 9.- 2,6-dinitrotolueno; 10.- dinitromesitileno; 11.- 4,4'-dinitrobifenilo; 12.- 2,4-dinitrobifenilo; 13.- 4,4'-dinitrodibencilo; 14.- bis(para-nitrofenil)metano; 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; 20.- bis(para-nitrofenoxi)etano; 21.- alfa,alfa'-dinitro-paraxileno; 22.- 2,4,6-trinitrotolueno; 23.- 1,3,5-trinitrobenceno; 24.- 1-cloro-2-nitrobenceno; 25.- 1-cloro-4-nitrobenceno; 26.- 1-cloro-3-nitrobenceno; 27.- 2-cloro-5-nitrotolueno; 28.- 4-cloro-3-nitrotolueno; 29.- 1-cloro-2,4-dinitrobenceno; 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; 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; 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-dinitrobenceni; 45.- 1-fluoro-2-nitrobenceno; 46.- isocianato de orto-nitrofenilo; 47.- isocianato de meta-nitrofenilo; 48.- isocianato de para-nitrofenilo; 49.- orto-nitroanisol; 50.- para-nitroanisol; 51.- para-nitrofenetol; 52.- orto-nitrofenetol; 53.- 2,4-dinitrofenetol; 54.- 2,4-dinitroanisol; 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; 60.- cloruro de meta-nitrobenzoilo; 61.- cloruro de 3,5-dinitrobenzoilo; 62.-



para-nitrobenzoato de etilo; 63.- orto-nitro-benzoato de metilo; 64.- cloruro de meta-nitrobencenosulfonilo; 65.- cloruro de para-nitrobencenosulfonilo; 66.- cloruro de orto-nitrobencenosulfonilo; 67.- cloruro de 4-cloro-3-nitrobencenosulfonilo; 68.- cloruro de 2,4-dinitro bencenosulfonilo; 69.- anhídrido 3-nitroftálico; 70.- para-nitrobenzonitrilo; 71.- meta-nitrobenzonitrilo; 72.- 1,4-dinitrociclohexano; 73.- bis(para-nitrociclohexil)metano; 74.- 1-nitro-n-hexano; 75.- 2,2-dimetil-1-nitrobutano; 76.- 1,6-dinitro-n-hexano; 77.- 1,4-bis(nitrometil)ciclohexano; 78.- 3,3'-dimetoxi-4,4'-dinitrobifenilo; 79.- 3,3'-dimetil-4,4'-dinitro-bifenilo.

Además, se pueden emplear también isómeros y mezclas de los antedichos compuestos orgánicos nitrados y compuestos orgánicos nitrados sustituidos, así como homólogos y otros compuestos afines. Compuestos que tienen a la vez sustituyentes nitro e isocianato, tales como 2-isocianato-4-nitrotolueno pueden ser empleados también en calidad de reaccionantes. Se emplean preferiblemente en calidad de reaccionantes compuestos aromáticos nitrados ya que el nuevo sistema catalítico de este invento resulta ser más eficaz para estos compuestos. Generalmente, los compuestos orgánicos nitrados y los compuestos orgánicos nitrados sustituidos contienen entre 1 y aproximadamente 20, y preferiblemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 14 átomos de carbono.

Tal como se ha indicado anteriormente, el sistema catalítico de este invento es una mezcla de (a) al menos un compuesto inorgánico de cobre, (b) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en paladio ele-



16 MAY 1968

5 mental, rodio elemental, halogenuros de paladio, halogenuros de rodio, óxidos de paladio y óxidos de rodio, y (c) al menos un óxido de un elemento seleccionado del grupo que consiste en vanadio, molibdeno, wolframio, niobio, cromo y tántalo.

10 Compuestos inorgánicos de cobre apropiados incluyen bromuro cúprico (CuBr_2), cloruro cúprico (CuCl_2), óxido cuproso (Cu_2O), cromato cúprico (CuCrO_4), bromuro cuproso, cloruro cuproso, clorato cúprico, nitrato cúprico, sulfato cúprico, bromato cúprico, yodato cúprico, oxiclорuro de cobre, cianuro cuproso, tiocianuro cuproso, siliciuro de cobres, sulfuro cúprico, cianuro de potasio, cuproso, mezclas de los mismos y similares.

15 Los componentes catalíticos distintos del paladio elemental y del rodio elemental incluyen halogenuros de paladio tales como dibromuro de paladio, dicloruro de paladio, difluoruro de paladio y diyoduro de paladio. Halogenuros de rodio incluyen tribromuro de rodio, tricloruro de rodio, trifluoruro de rodio y triyoduro de rodio. Oxidos de paladio incluyen subóxido de paladio (Pd_2O), monóxido de paladio (PdO) y dióxido de paladio (PdO_2). Los óxidos de rodio incluyen monóxido de rodio (RhO), sesquióxido de rodio (Rh_2O_3), y dióxido de rodio (RhO_2). Al menos uno de estos halogenuros u óxidos de paladio o de rodio se utiliza como componente de la mezcla empleada como sistema catalítico, pero se pueden emplear mezclas de uno o mas halogenuros y de uno o más óxidos como un componente de la mezcla catalítica.

30 Otro componente de la mezcla catalítica es al menos un óxido de un elemento seleccionado de un grupo que



5
10
15
consiste en vanadio, molibdeno, wolframio, niobio, cromo y tántalo. Los elementos se encuentran en los grupos VB y VIB de la tabla periódica. Óxidos apropiados de este tipo incluyen óxido crómico (Cr_2O_3), dióxido de cromo (CrO_2) y óxido cromoso (CrO); sesquióxido de molibdeno (Mo_2O_3), dióxido de molibdeno (MoO_2), y trióxido de molibdeno (MoO_3); monóxido de niobio (NbO), óxido de niobio (NbO_2) y pentóxido de niobio (Nb_2O_5); dióxido de tántalo (Ta_2O_2), tetraóxido de tántalo (Ta_2O_4) y pentóxido de tántalo (Ta_2O_5); óxido wolfrámico (WO_2), y trióxido wolfrámico (WO_3); dióxido de vanadio (V_2O_2), trióxido de vanadio (V_2O_3), tetraóxido de vanadio (V_2O_4) y pentóxido de vanadio (V_2O_5). Se pueden emplear mezclas de dos o más de estos óxidos como un componente de la mezcla catalítica.

20
Aunque todos los antedichos sistemas catalíticos tienen algún efecto en aumentar el rendimiento de isocianatos orgánicos, ciertos sistemas son significativamente más eficaces que otros. Están incluidos entre estos sistemas más eficaces los siguientes:

(1) bromuro cúprico, dicloruro de paladio y pentóxido de vanadio.

(2) bromuro cúprico, dicloruro de paladio y dióxido de molibdeno.

25
(3) bromuro cúprico, tricloruro de rodio y pentóxido de vanadio.

(4) bromuro cúprico, tricloruro de rodio y dióxido de molibdeno.

30
(5) bromuro cúprico, dicloruro de paladio, tricloruro de rodio.



(6) bromuro cúprico, tricloruro de rodio, dicloruro de paladio y dióxido de molibdeno.

(7) cromato cúprico, dicloruro de paladio y dióxido de molibdeno.

5 (8) bromuro cúprico, paladio elemental y dióxido de molibdeno en la presencia de fosgeno.

(9) óxido cuproso, paladio elemental y óxido de molibdeno en la presencia de fosgeno.

10 (10) cloruro cúprico, dicloruro de paladio y dióxido de molibdeno.

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

15 La reacción se lleva a cabo en la presencia de una proporción catálitica del sistema de catalizador. La proporción de sistema de catalizador es generalmente equivalente a entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 100% y preferiblemente a entre aproximadamente 1 y aproximadamente 50% en peso del compuesto orgánico nitrado. Sin embargo, se pueden emplear, si se desea, proporciones mayores o menores.

25 El compuesto de cobre inorgánico se encuentra generalmente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 90% en peso, y preferiblemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 40% en peso del sistema catalítico, pero se pueden emplear, si se desea, proporciones mayores o



menores. La proporción en peso de material que contiene paladio o rodio al óxido de metales de los grupos VB o VIB en el sistema catalítico está generalmente dentro del margen entre aproximadamente 0,001:1 y aproximadamente 25:1, y preferiblemente dentro del margen entre aproximadamente 0,05:1 y aproximadamente 10:1.

El procedimiento de este invento trabaja eficazmente 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 relación 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, triclorobenceno 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 del compuesto orgánico nitrado en el disolvente se encuentra dentro del margen entre aproximadamente 5,0 y aproximadamente 75%, pero, si se desea, se pueden emplear proporciones mayores o menores.

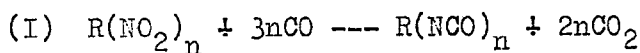
El orden de mezclado de los reaccionantes no es crítico y puede variar dentro de las limitaciones del equipo empleado. En una realización, el compuesto orgánico nitrado, el sistema catalítico, y, si se desea, el di-

16 MAY. 1968



5 solvente, son cargados en un recipiente a presión apropiada tal como un autoclave, que previamente había sido purgado con nitrógeno, y que está provisto preferiblemente con medios de agitación tales 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, si se desea, se pueden emplear presiones mayores o menores.

15 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 al reactor monóxido de carbono adicional intermitentemente o de forma continua 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 orgánico nitrado del tipo antes definido, y n es el número de grupos nitro en el compuesto orgánico nitrado. La cantidad total de monóxido de carbono añadido durante la reacción se encuentra 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 orgánico nitrado. Se pueden emplear, si se desea, cantidades mayores o menores. Las máximas necesidades de monóxido de carbono



se utilizan generalmente en un procedimiento en el que el monóxido de carbono es añadido de manera continua, pero una recirculación apropiada de las corrientes de gas que contienen monóxido de carbono reduce grandemente el consumo global de monóxido de carbono.

5

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 enfriamiento interiores y/o exteriores para mantener la temperatura en el interior del reactor dentro del margen deseado.

10

El tiempo de reacción depende del compuesto orgánico nitrado que está siendo hecho reaccionar, y de la cantidad de catalizador que es cargado, así como del tipo de equipo que se emplea. Usualmente, se requieren entre 0,5 horas y 20 horas, para obtener el grado deseado de reacción, pero se pueden emplear tiempos de reacción más cortos o más largos.

15

La reacción puede llevarse a cabo de forma discontinua, semicontinua o continua.

20

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 ventilado, y los productos de reacción son retirados del recipiente de reacción. Se pueden emplear una técnica de filtración u otra técnica apropiada de separación entre sólidos y líquidos para separar el catalizador desde el producto de reacción, y se emplea preferiblemente la destilación fraccionada para aislar el isocianato orgánico desde el producto de reacción. Sin embargo, se

25

30



5 pueden emplear otras técnicas apropiadas de separación tales como extracción, sublimación, etc. para separar el isocianato orgánico desde el compuesto orgánico nitrado que no ha reaccionado y desde cualesquiera subproductos que se puedan haber formado.

10 Los isocianatos orgánicos producidos de acuerdo con la técnica de este invento son apropiados para utilizarse en la preparación de compuestos o productos de uretano tales como espumas, recubrimientos, fibras y similares, haciendo reaccionar el isocianato orgánico por un poliéter poliol apropiado en la presencia de un catalizador y, si se desea, de un agente espumante, y en calidad de compuestos intermedios para compuestos biológicamente activos.

15 El sistema catalítico de este invento es particularmente eficaz cuando se utiliza en el procedimiento en el que el compuesto orgánico nitrado es hecho reaccionar con monóxido de carbono en la presencia de una pequeña proporción de un halogenuro de ácido, tal como se describe en la solicitud de patente pendiente presentada el mismo día por Ehrenfried H. Kober, Wilhelm J. Schnabel, Theodore C. Kraus y Gerhardt F. Ottman, titulado "procedimiento".

25 El sistema catalítico de este invento es también particularmente eficaz cuando es suspendido en un líquido y es hecho reaccionar con monóxido de carbono a una presión elevada y a una temperatura elevada antes de hacer reaccionar el compuesto orgánico nitrado con monóxido de carbono, tal como se describe en la solicitud de patente pendiente presentada el mismo día por Ehrenfried H. Kober, Wilhelm J. Schnabel y Phillip D. Hammond, titulada "Proce-



dimiento".

Además, el sistema catalítico es muy eficaz cuando se trata previamente en primer lugar con monóxido de carbono y después se emplea en un medio de reacción que contiene un halogenuro de ácido, tal como se describe en cada una de las últimas dos solicitudes de patentes pendientes.

Los siguientes ejemplos están presentados para describir el invento de manera más completa sin tener ninguna intención de estar limitado por los mismos. Todas las partes y porcentajes están en peso, salvo que se especifique lo contrario.

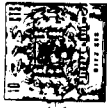
Ejemplo 1.- Un autoclave oscilante, construido de acero inoxidable 316, que tiene un volumen de 103 ml, es cargado con 3 g de 2,4-dinitrotolueno, 5 ml de orto-diclorobenceno, y, basado en el peso del dinitrotolueno, 3% de tricloruro de rodio, 3% de dicloruro de paladio, 12% de óxido de molibdeno y 3% de bromuro cúprico. El reactor fué cerrado, purgado y después puesto a presión con monóxido de carbono hasta aproximadamente 178,5 kg/cm² manométricos. La mezcla de reacción fué calentada hasta 190°C, y fué mantenida a esta temperatura durante 1,5 horas, durante cuyo tiempo se alcanzó la presión máxima de 268,10 kg/cm² manométricos. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, el autoclave fué ventilado y la mezcla de reacción fué filtrada. Un análisis por cromatografía en fase vapor del filtrado indicó una conversión de 93,7% del dinitrotolueno. El rendimiento de diisocianato de tolueno fué de 20,0%, el de 2-isocianato-4-nitrotolueno fué de 22,6% y el de 4-isocianato-2-nitrotolueno fué de 3,6%.



16

Ejemplo 2.- Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de que el ortodichlorobenceno contenía 2,5% de fosgeno. El análisis de filtrado mostró una conversión de 94,7% del dinitro-tolueno. El rendimiento de diisocianato de tolueno fué de 27,4%, el de 2-isocianato-4-nitrotolueno fué de 17,5%; y el de 4-isocianato-2-nitrotolueno fué de 5,7%.

Ejemplo 3.- En estos ejemplos, el catalizador fué tratado previamente con monóxido de carbono colocando el sistema catalítico en el autoclave del ejemplo 1 en las proporciones y en el disolvente indicados en la tabla. En cada caso, la suspensión de catalizador en el disolvente fué sometida a una presión de monóxido de carbono de aproximadamente 210 kg/cm² manométricos a una temperatura de 190°C durante aproximadamente 1,5 horas. Después del tratamiento previo del catalizador de esta manera, se disminuyó la presión, el autoclave fué enfriado, y se añadieron 3 g de 2,4-dinitrotolueno al autoclave. Después, la mezcla de reacción fué calentada hasta una temperatura de 190°C durante aproximadamente 3 horas, salvo que se indique otra cosa. La máxima presión alcanzada durante cada reacción, el porcentaje de conversión, y el rendimiento porcentual de diisocianato de tolueno y de isocianatos totales, también están indicados en la tabla.



46

Ejemplo número	Cataliza dor %	Cataliza dor %	Cataliza dor %	Cataliza dor %	Presión máxima manométrica kg/cm ²	Conversión %	Rendimiento to Se DII %	Rendimiento total de isocianatos	Disolvente
3	PbCl ₂ , 6	V ₂ O ₅ , 12	CuBr ₂ , 3	H	247,8	59,3	6,1	43,6	A
4	PbCl ₂ , 6	K ₂ Cr ₂ O ₇ , 12	CuBr ₂ , 6		255,5	95,2	14,3	40,6	A
5	RhCl ₃ , 6	K ₂ Cr ₂ O ₇ , 12	CuBr ₂ , 3		252,7	100,0	31,6	44,1	B
6	RhCl ₃ , 3	PbCl ₂ , 3	K ₂ Cr ₂ O ₇ , 12	CuBr ₂ , 3	248,5	84,7	21,7	66,9	B
7	RhCl ₃ , 3	PbCl ₂ , 3	V ₂ O ₅ , 12	CuBr ₂ , 3	245,7	69,9	13,0	83,8	B
8	Pd ⁰ , 3	K ₂ Cr ₂ O ₇ , 6	CuBr ₂ , 3	H	259,0	92,3	11,0	28,7	C
9	PbCl ₂ , 6	K ₂ Cr ₂ O ₇ , 12	CuCrO ₄ , 3	H	266,0	89,5	10,0	33,3	B
10	PbCl ₂ , 1	K ₂ Cr ₂ O ₇ , 6	CuCl ₂ , 5	N, H	287,7	59,0	15,8	44,1	A
11	RhCl ₃ , 6	K ₂ Cr ₂ O ₇ , 12	CuBr ₂ , 3	P	280,0	92,1	9,6	18,4	A
12	RhCl ₃ , 6	K ₂ Cr ₂ O ₇ , 12	CuBr ₂ , 3	S	293,65	100	39,3	44,0	B
13	Pd ⁰ , 3,3	K ₂ Cr ₂ O ₇ , 6	CuO, 3	M	258,3	76,6	10,2	17,0	C

Ejemplo numero	Cataliza dor %	Cataliza dor %	Cataliza dor %	Cataliza dor %	Presión xima kg manomé cos
3	PdCl ₂ , 6	V ₂ O ₅ , 12	CuBr ₂ , 3	M	247,8
4	PdCl ₂ , 6	MoO ₂ , 12	CuBr ₂ , 6		255,5
5	RhCl ₃ , 6	MoO ₂ , 12	CuBr ₂ , 3		252,7
6	RhCl ₃ , 3	PdCl ₂ , 3	MoO ₂ , 12	CuBr ₂ , 3	248,5
7	RhCl ₃ , 3	PdCl ₂ , 3	V ₂ O ₅ , 12	CuBr ₂ , 3	245,7
8	Pd ⁰ , 3	MoO ₂ , 6	CuBr ₂ , 3	M	259,0
9	PdCl ₂ , 6	MoO ₂ , 12	CuCrO ₄ , 3	M	266,0
10	PdCl ₂ , 1	MoO ₂ , 6	CuCl ₂ , 5	N,M	287,7
11	RhCl ₃ , 6	MoO ₂ , 12	CuBr ₂ , 3	P	280,0
12	RhCl ₃ , 6	MoO ₂ , 12	CuBr ₂ , 3	S	293,65
13	Pd ⁰ , 3,3	MoO ₂ , 6	CuO, 3	M	258,3



<u>Presión ma- xima kg/cm² manométri- cos</u>	<u>Conversión %</u>	<u>Rendimien- to de DI^{II} %</u>	<u>Rendi- miento total de isocianatos</u>	<u>Disol- vente</u>
247,8	69,3	6,1	43,6	A
255,5	95,2	14,3	40,6	A
252,7	100,0	31,6	44,1	B
248,5	84,7	21,7	68,9	B
245,7	69,9	13,0	83,8	B
259,0	92,3	11,0	28,7	C
266,0	89,5	10,0	33,3	B
287,7	59,0	15,8	44,1	A
280,0	92,1	9,6	18,4	A
293,65	100	39,3	44,0	B
258,3	78,6	10,2	17,0	C



Leyendas.-

- A - 5 ml de ortodichlorobenceno
- B - A, que contiene 2,5% de fosgeno
- C - A, que contiene 5% de fosgeno
- 5 M - Período de reacción de 1,5 horas
- N - PdCl₂ y CuCl₂ añadidos en forma de 2 g de carburo de silicio impregnados con 1,5% de PdCl₂ y 7,2% de CuCl₂
- P - RhCl₃ añadido en forma de 2 g de carbón impregnados con 9% de RhCl₃
- 10 S - CuBr₂ añadido en forma de 1 g de óxido de aluminio sinterizado impregnado con 9% de CuBr₂.

Ejemplo 14.- En el autoclave del ejemplo 1 se cargaron 6 g de nitrobenzeno y, basado en el peso de nitrobenzeno, 1% de tricloruro de rodio, 6% de pentóxido de vanadio y 1% de bromuro cúprico. Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, en que la reacción se llevó a cabo a una temperatura de 190°C, a una presión máxima de 126 kg/cm² manométricos durante un período de 1,5 horas. La conversión de nitrobenzeno fué de 62,3% y el rendimiento de isocianato de fenilo fué de 45,5%.

15

20

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

Lo que se desea proteger por patente es:

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 10 de abril de 1967 con el número 629.367, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial:

30



N O T A

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

1.- Un procedimiento para preparar un isocianato orgánico que comprende hacer reaccionar, a una temperatura elevada y a una presión elevada, un compuesto orgánico nitrado y monóxido de carbono en la presencia de una proporción catalítica de un sistema catalítico, caracterizado por la mejora que comprende emplear, en calidad de dicho sistema catalítico: a) al menos un compuesto inorgánico de cobre, (b) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en paladio elemental, rodio elemental, halogenuros de paladio, halogenuros de rodio, óxidos de paladio, y óxidos de rodio, y (c) al menos un óxido de un elemento seleccionado del grupo que consiste en vanadio, molibdeno, wolframio, niobio, cromo y tántalo.

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en que el porcentaje en peso de dicho compuesto de cobre en el sistema catalítico está dentro del margen entre aproximadamente 1% y aproximadamente 90%, y la proporción en peso de dicho compuesto (b) a dicho óxido (c) está dentro del margen entre aproximadamente 0,05:1 y 10:1.

3.- El procedimiento de la reivindicación 2, en que dicho compuesto orgánico nitrado está seleccionado del grupo que consiste en nitrobenzeno, monoisocianato-mononitrotoluenos, dinitrotoluenos y mezclas de los mismos.



4.- El procedimiento de la reivindicación 3, en que dicho compuesto inorgánico de cobre está seleccionado del grupo que consiste en bromuro cúprico, cloruro cúprico, óxido cuproso, cromato cúprico y mezclas de los mismos.

5.- El procedimiento de la reivindicación 4, en que dicho compuesto (b) es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en paladio elemental, rodio elemental, halogenuros de paladio, halogenuros de rodio, óxidos de paladio, y óxidos de rodio, y dicho óxido (c) es al menos un óxido de un elemento seleccionado del grupo que consiste en vanadio, molibdeno, wolframio, niobio, cromo y tántalo.

6.- El procedimiento de la reivindicación 5, en que dicho sistema catalítico es una mezcla de tricloruro de rodio, dicloruro de paladio, dióxido de molibdeno, y bromuro cúprico.

7.- El procedimiento de la reivindicación 5, en que dicho sistema catalítico es una mezcla de tricloruro de rodio, dicloruro de paladio, pentóxido de vanadio y bromuro cúprico.

8.- El procedimiento de la reivindicación 5, en que dicho sistema catalítico es una mezcla de paladio elemental, dióxido de molibdeno y bromuro cúprico en la presencia de fosgeno.

9.- El procedimiento de la reivindicación 5, en que dicho sistema catalítico es una mezcla de paladio elemental, dióxido de molibdeno y óxido cuproso, en la presencia de fosgeno.

10.- El procedimiento de la reivindicación 5, en



16 M

que dicho sistema catalítico es una mezcla de dicloruro de paladio, dióxido de molibdeno y cloruro cúprico.

5

11.- El procedimiento de la reivindicación 5, en que dicho compuesto inorgánico de cobre es bromuro cúprico.

12.- El procedimiento de la reivindicación 5, en que dicho compuesto inorgánico de cobre es cromato cúprico.

10

13.- El procedimiento de la reivindicación 5, en que dicho compuesto inorgánico de cobre es óxido cuproso.

14.- El procedimiento de la reivindicación 5, en que dicho compuesto inorgánico de cobre es cloruro cúprico.

15

15.- Un procedimiento para preparar un isocianato orgánico.

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

20

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

Madrid,

16 MAY. 1968

P.A.

Alberto de Ezabara
Ingeniero

10.5.68 LJM.