

P.- 42.761

777.890-C

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

371677

**Memoria descriptiva**

19 SEP 1969



**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:** "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ISOCIANATO ORGANICO". (Clase In - ternacional C07c)

---



La presente invención se refiere a sistemas catalíticos útiles en la preparación de isocianatos orgánicos a partir de nitro-compuestos orgánicos.

5 Los isocianatos orgánicos se usan extensamente en la preparación de espumas de uretano, revestimientos y fibras, así como en la preparación de insecticidas, pesticidas y similares. En los procedimientos catalíticos para preparar isocianatos orgánicos se utiliza la hidrogenación catalítica de un nitro-compuesto orgánico, para formar la amina correspondiente, seguido por reacción de la amina con fosgeno, para formar el isocianato correspondiente. Estos procedimientos son complejos y caros, y es evidente la necesidad de disponer de un procedimiento simplificado, menos caro.

15 Para proporcionar una técnica simplificada, se ha propuesto hacer reaccionar un nitro-compuesto orgánico con monóxido de carbono, en presencia de un catalizador. Por ejemplo, en la patente británica nº. 1.025.436 se expone un procedimiento para preparar isocianatos a partir de los correspondientes nitro-compuestos, haciendo reaccionar un hidro-compuesto orgánico con monóxido de carbono, en presencia de un catalizador a base de metal noble. Este procedimiento no se usa comercialmente, debido a que no se forman más que cantidades de trazas de isocianatos orgánicos cuando se hace reaccionar un nitro-compuesto orgánico, tal como dinitrotolueno, con monóxido de carbono, usando -



19 Oct.

un catalizador a base de metal noble, tal como tricloruro de rodio, dicloruro de paladio, tricloruro de iridio, tricloruro de osmio y similares.

5 En otras técnicas simplificadas propuestas se utilizan otros sistemas catalíticos. Por ejemplo, la patente belga nº. 672.405, titulada "Procedimiento para preparar isocianatos orgánicos", describe el uso de un sistema catalítico de un metal noble y/o un ácido de Lewis, en la reacción entre un nitro-compuesto orgánico y monóxido de carbono.

10 Desgraciadamente, el rendimiento de isocianato orgánico proporcionado por estas técnicas simplificadas no ha sido lo bastante significativo para justificar su uso a escala comercial.

15 Un objeto primordial de la presente invención es proporcionar un procedimiento perfeccionado para preparar isocianatos orgánicos.

20 Otro objeto de la invención es proporcionar un nuevo sistema catalítico útil en la conversión directa de nitro-compuestos orgánicos a los correspondientes isocianatos orgánicos.

25 Aún otro objeto es proporcionar un procedimiento perfeccionado para preparar isocianatos aromáticos, tal como isocianatos de fenilo, diisocianatos de tolueno e isocianato-nitrotoluenos.

Estos y otros objetos de la invención serán evidentes por la siguiente descripción detallada de la misma.

30 Se ha descubierto ahora que los objetos an-

15.9.69.



15 SEP

5           tas mencionados se consiguen cuando se hace reaccionar un  
nitro-compuesto orgánico con monóxido de carbono, a una -  
presión elevada y temperatura elevada, en presencia de I)  
un sistema catalítico que consta de A) al menos un compues-  
to heteroaromático elegido del grupo que consta de (1) un -  
10           compuesto heteroaromático que contiene (a) de 5 a 6 miem -  
bros en el anillo, (b) solo nitrógeno y carbono en el ani-  
llo, (c) no más de 2 átomos de nitrógeno en el anillo, y -  
(d) al menos 2 dobles enlaces en el anillo; (2) derivados -  
de IA(1); B) al menos un haluro de un metal noble; y C) al  
menos un haluro de un metal no noble elegido del grupo que  
consta de hierro y los metales de los grupos IV a, V a, -  
VI a, VII a, II b, IV b, y V b de la tabla periódica; o -  
15           II) un sistema catalítico que consta de (1) un complejo de -  
un compuesto de IA y un haluro de IB, y (2) al menos un -  
haluro de IC; o III) un sistema catalítico que consta de -  
(1) un complejo de un haluro de IB y un haluro de IC, y -  
(2) al menos un compuesto de IA.

20           Ciertos compuestos metálicos promuevan la -  
eficacia del sistema catalítico, incluyendo óxido de meta-  
les de los grupos V a y VI a de la tabla periódica. La ta-  
bla periódica mencionada es la tabla periódica que se mues-  
tra en la pág. 122 de "Química inorgánica", de Moeller, -  
John Wiley and Sons, Inc, 1.952.

25           Se puede emplear como reaccionante cualquier  
nitro-compuesto orgánico capaz de ser convertido en iso -  
cianato orgánico. En general, los mono- o polinitro-com -  
puestos aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos, que pue-  
den estar sustituidos, si se desea, pueden ser hechos reac-

1952



cionar para formar los mono- o poliisocianatos correspon-  
dientes, por el nuevo procedimiento de la invención. El -  
término "nitro-compuesto orgánico" se usa en toda la des -  
cripción y reivindicaciones para definir nitro-compuestos -  
5 orgánicos no sustituidos y sustituidos, del tipo aquí des-  
crito. Entre los ejemplos típicos de nitro-compuestos orgá-  
nicos adecuados, que se pueden hacer reaccionar para formar  
isocianatos, se incluyen los siguientes:

I). Nitro-compuestos aromáticos.

- 10 a). Nitrobenzeno.  
b). Nitronaftalenos.  
c). Nitroantracenos.  
d). Nitrobifenilos.  
e). Bis-(nitrofenil)-metanos.  
15 f). Eteres bis-(nitrofenílicos).  
g). Tioéter bis-(nitrofenílico)  
h). Bis-(nitrofenil)-sulfonas.  
i). Nitrodifenoxialcanos.  
20 j). Nitrofenotiazinas.

II). Nitrocicloalcanos.

- a). Nitrociclobutano  
b). Nitrociclopentano.  
c). Nitrociclohexano.  
25 d). Dinitrociclohexanos.  
e). Bis-(nitrociclohexil)-metanos.

III). Nitroalcanos.

- a). Nitrometano.  
b). Nitroetano.  
30 c). Nitropropano.

371677

15.9.69.



10007

- d). Nitrobutanos.
- e). Nitrohexanos.
- f). Nitrooctanos.
- g), Nitrooctadecanos.
- 5 h). Dinitroetano.
- i). Dinitropropano.
- j). Dinitrobutanos.
- k). Dinitrohexanos.
- 10 l). Dinitrodecanos.
- m). Fenilnitrometano.
- n). Bromofenilnitrometanos.
- o). Nitrofenilnitrometanos.
- p). Metoxifenilnitrometanos.
- 15 q). Bis-(nitrometil)-ciclohexanos.
- r). Bis-(nitrometil)-bencenos.

Todos los compuestos antes mencionados pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes adicionales, tales como nitro, nitroalcoholo, alcoholo, alqueni-  
20 lo, alcoxi, ariloxi, halógeno, alcoholtio, ariltio, carboxialcoholo, ciano, isocianato y similares, y ser empleados como reaccionantes en el nuevo procedimiento de la invención. Los siguientes son ejemplos específicos de nitro-  
compuestos orgánicos sustituidos adecuados, que se pueden  
25 usar:

- 1. o-nitrotolueno.
- 2. m-nitrotolueno
- 3. p-nitrotolueno.
- 4. o-nitro-p-xileno.
- 5. 2-metil-1-nitronaftaleno.
- 30 6. m-dinitrobenceno.

371677



- 5
- 7). p-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-(p-nitrofenil)-metano  
15). bis-(2,4-dinitrofenil)-metano
- 10
- 16). éter bis-(p-nitrofenílico)  
17). éter bis-(2,4-dinitrofenílico)  
18). tioéter bis-(p-nitrofenílico).  
19). bis-(p-nitrofenil)-sulfona  
20). bis-(p-nitrofenoxi)-etano.
- 15
- 21). alfa, alfa'-dinitro-p-xileno.  
22). 2,4,6-trinitrotolueno  
23). 1,3,5-trinitrobenceno.  
24). 1-cloro-2-nitrobenceno  
25). 1-cloro-4-nitrobenceno.
- 20
- 26). 1-cloro-3-nitrobenceno.  
27). 2-cloro-6-nitrotolueno.  
28). 4-cloro-3-nitrotolueno.  
29). 1-cloro-2,4-dinitrobenceno.  
30). 1,4-dicloro-2-nitrobenceno.
- 25
- 31). alfa-cloro-p-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-m-nitrotolueno.
- 30

371677



19 SEP.

- 37). 1-bromo-4-nitrobenceno.
- 38). 1-bromo-2-nitrobenceno.
- 39). 1-bromo-3-nitrobenceno.
- 40). 1-bromo-2,4-dinitrobenceno.
- 5 41). alfa, alfa-dibromo-p-nitrotolueno.
- 42). alfa-bromo-p-nitrotolueno.
- 43). 1-fluoro-4-nitrobenceno.
- 44). 1-fluoro-2,4-dinitrobenceno.
- 45). 1-fluoro-2-nitrobenceno.
- 10 46). o-nitrofenilisocianato.
- 47). m-nitrofenilisocianato
- 48). p-nitrofenilisocianato.
- 49). o-nitroanisol.
- 50). p-nitroanisol.
- 15 51). p-nitrofenetol
- 52). o-nitrofenetol
- 53). 2,4-dinitrofenetol
- 54). 2,4-dinitroanisol
- 55). 1-cloro-2,4-dimetoxi-5-nitrobenceno.
- 20 56). 1,4-dimetoxi-2-nitrobenceno.
- 57). m-nitrobenzaldehido.
- 58). p-nitrobenzaldehido.
- 59). cloruro de p-nitrobenzoílo
- 60). cloruro de m-nitrobenzoílo.
- 25 61). cloruro de 3,5-dinitrobenzoílo.
- 62). p-nitrobenzoato de etilo.
- 63). o-nitrobenzoato de metilo.
- 64). cloruro de m-nitrobencenosulfonilo
- 65). cloruro de p-nitrobencenosulfonilo.
- 30 66). cloruro de o-nitrobencenosulfonilo.

371677



67). cloruro de 4-cloro-3-nitrobenzenosulfonilo.

68). cloruro de 2,4-dinitrobenzenosulfonilo

69). anhídrido 3-nitroftálico.

70). 1,4-dinitrociclohexano.

5

71). bis-(p-nitrociclohexil)-metano.

72). 1-nitro-n-hexano.

73). 2,2-dimetil-1-nitrobutano.

74). 1,6-dinitro-n-hexano.

75). 1,4-bis-(nitrometil)-ciclohexano.

10

76). 3,3'-dimetoxi-4,4'-dinitrobifenilo

77). 3,3'-dimetil-4,4'-dinitrobifenilo.

Además, también se pueden emplear isómeros y mezclas de los nitro-compuestos orgánicos y nitro-compuestos orgánicos sustituidos antes mencionados, así como homólogos y otros compuestos semejantes. También se pueden emplear como reaccionante compuestos que tienen sustituyentes tanto nitro como isocianato, tal como 2-isocianato-4-nitrotolueno.

15

El procedimiento de la invención es particularmente eficaz en la conversión de nitro-compuestos aromáticos a isocianatos orgánicos. Tal como aquí se usa, el término "nitro-compuestos aromáticos" representa aquellos nitro-compuestos aromáticos que tienen al menos un grupo nitro directamente unido a un núcleo de hidrocarburo aromático tal como benceno, naftaleno y similares, donde el núcleo de hidrocarburo aromático puede estar sustituido según se ha ilustrado antes. Entre los nitro-compuestos orgánicos preferidos que se pueden usar en la práctica de la invención están los nitrobenzenos, tanto mono- como -

25

30

15.9.69.

- 9 - 371677



5 polinitro, incluyendo sus mezclas de isómeros; los ni -  
troalcoholbencenos, incluyendo los diversos toluenos ni -  
trados y xilenos nitrados; bifenilo nitrado y difenilme -  
tileno nitrado. Entre otros reaccionantes preferidos se -  
10 incluyen los bis-(nitrofenoxi)-alcoholenos y éteres bis -  
(nitrofenoxi)-alcohólicos. En general, los nitro-compues -  
tos orgánicos y nitro-compuestos orgánicos sustituidos, -  
contienen de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, -  
y preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente  
14 átomos de carbono.

15 En el sistema catalítico de la invención -  
se incluye al menos un compuesto de nitrógeno heteroaró -  
mático, al menos un haluro de metal noble, ya sea como -  
constituyentes separados o como complejo, y al menos un -  
haluro de un metal no noble elegido del grupo que consta -  
de hierro y un metal de los grupos IV a, V a, VI a, VII a,  
20 II b, IV b y V b de la tabla periódica. El compuesto de -  
nitrógeno heteroaromático es uno que contenga de 5 a 6 -  
miembros en el anillo, que solo contenga nitrógeno y car -  
bono en el anillo, que no contenga más de 2 átomos de ni -  
trógeno en el anillo, y que contenga al menos 2 dobles en -  
laces en el anillo. Se exponen compuestos adecuados de es -  
te tipo de "El índice de anillos" (The Ring Index), por -  
Patterson y Capell, 2ª edición, American Chemical Society  
25 190, y suplementos I, II y III. También se pueden utili -  
zar derivados de los compuestos de nitrógeno heteroaromá -  
tico. En el término "derivados", cuando se usa en relación  
con compuestos heteroaromáticos, en toda la descripción -  
y reivindicaciones, se pretenden incluir adiciones al -



anillo original que contiene nitrógeno heterocerámico,  
del tipo siguientes:

1) Sustituyentes en el anillo.

5

a). haluros tales como cloro, bromo, yodo y fluor.

b). alcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

c). arilo tal como fenilo, cresilo y xililo.

10

d). radicales olefínicos tales como alilo y vinilo.

e). hidroxilo.

f). mercapto.

g). amino.

15

h). alcoholamino.

i). ciano

j). oximo

k). aldehido

20

l). éteres tales como éteres arílicos, alcohólicos y alquénílicos.

m). tioéteres tales como tioéteres arílicos, alcohólicos y alquénílicos.

n). carboxilo.

o). carbalcoxi

25

p). carbamilo

q). carboariloxi

r). tiocarbamilo.

II). Análogos policíclicos.

30

a). benceno fundido.

b). cicloalifáticos fundidos.

c). heteroaromáticos que contienen nitrógeno fundidos.

III). Salas simples.



1988

IV. Sales cuaternarias

V. Oxidos.

VI. Complejos con sustancias inorgánicas -  
distintas de haluros de metal noble.

VII. Mezclas de dos o más adicionales de -  
los tipos I a VI.

5

A continuación se relacionan compuestos -  
típicos de nitrógeno heteroaromático, y derivados de -  
ellos, que son adecuados para ser usados como componen -  
tes del nuevo sistema catalítico de la invención.

10

1. Anillo de 5 miembros que contiene 1 nitrógeno.

- a) 1-metilpirrol
- b) 1-fenilpirrol

15

2. Anillo de 5 miembros que contiene 2 nitrógenos.

- a) imidazol
- b) 1-metilimidazol
- c) pirazol

20

3. Derivados de benceno fundido, y heteroaromáticos fun-  
didos que contienen nitrógeno, de anillos de 5 miem-  
bros que contienen 1 nitrógeno.

- a) indol
- b) indolenina (3-seudoindol)
- c) 2-isobenzazol
- d) indolizina
- e) 4aH-carbazol
- f) carbazol.

25

4. Anillo de 6 miembros que contiene 1 nitrógeno, y deri-  
vados del mismo.

- a) piridina

30

371677



- 5
- a<sub>1</sub>) 2-metil-5-etilpiridina  
b) 2,6-dimetilpiridina  
c) 2,4,6-trimetilpiridina  
d) 4-fenilpiridina  
e) 2-vinilpiridina  
f) 2-estirilpiridina  
g) 2-bromopiridina  
h) 2-cloropiridina  
i) 3-cloropiridina
- 10
- j) 2,6-dicloropiridina  
k) 2-bromo-4-metilpiridina  
l) 2-fluoropiridina  
m) 2-aliloxipiridina  
n) 4-feniltiopiridina
- 15
- o) 2-metoxipiridina  
p) ácido picolínico  
q) ácido nicotínico  
r) 2,6-dicianopiridina  
r) piridino-2-aldehído (picolinaldehído)
- 20
- t) 2-aminopiridina  
u) 4-dimetilaminopiridina  
v) difenil-4-piridilmetano  
w) 4-hidroxipiridina  
x) 2-mercaptopiridina
- 25
- y) 2-oxominopiridina (picolinaldoxima)  
z) 4-terc-butilpiridina

5. Derivados de benceno fundido, y heteroaromáticos fundidos que contienen nitrógeno, de anillo de 6 miembros que contienen 1 nitrógeno.

30

- a) quinolina

371677

15.9.69.

19 SEP



- 5
- b) 2-cloroquinolina  
c) 8-hidroxiquinolina  
d) isoquinolina  
e) acridina  
f) fenantridina  
g) 7,8-benzoquinolina  
h) 4H-quinolizina  
i) naftiridina  
j) carbolina
- 10
- k) fenantrolina  
l) benzo [h] isoquinolina  
m) benzo [g] quinolina  
n) benzo [g] isoquinolina  
o) benzo [h] quinolina  
p) benzo [f] quinolina  
q) benzo [f] quinolina  
r) 1H-benzo [de] quinolina  
s) 2<sup>H</sup>-benzo [de] quinolina  
t) 4H-benzo [de] isoquinolina
- 15
- u) 1H-benzo [de] isoquinolina  
v) purina  
w) adenina  
x) pteridina  
y) 7H-pirazino [2,3-c] carbazol
- 20
- z) pirazino [2,3-d]piridazina  
aa) 4H-pirido [2,3,-d] carbazol  
bb) pirido [1', 2' :1,2] imidazo [4,5-b] quinoxalina
- 25
- 30
- cd) 6H-pirimidina  
dd) pirimidina

371677



6. Anillo de 6 miembros que contiene 2 nitrógenos, y derivados del mismo.

5

- a) pirazina
- b) 4,6-dimetilpirimidina
- c) 2,6-dimetilpirazina
- d) piridazina

7. Derivados de benceno fundido, y heteroaromáticos fundidos que contienen nitrógeno, de anillos de 6 miembros que contienen 2 nitrógenos.

10

- a) quinoxalina
- b) 2,3-dimetilquinoxalina
- c) ftalazina
- d) quinazolina
- e) fenazina
- f) cinnolina

15

8. Salas simples de compuestos con nitrógeno heteroaromático, o derivados de los mismos, de las anteriores secciones 1 a 7.

20

- a) Entre las sales simples se incluyen nitratos, halohidratos, sulfatos y acetatos de estos compuestos, tales como los siguientes:
  1. clorhidrato de piridina
  2. clorhidrato de 2-cloropiridina-1-óxido.
  3. clorhidrato de 4-cloropiridina
  4. diclorhidrato de 4,4'-bipiridilo.

25

9. Salas euaternarias de compuestos con nitrógeno heteroaromático, o derivados de los mismos, de las anteriores secciones 2 y 4 a 7.

30

371677



a) Haluros de alcoholo en los que el alcoholo contiene de 1 a 40 átomos de carbono, haluros de acilo - y haluros de nitroarilo, tales como:

- 1). cloruro de 1-metilquinolinio
- 2). cloruro de laruilpiridinio
- 3). clorhidrato del cloruro de 1-(4-piridil)-piridinio.

10. Oxidos de bases heteroaromáticas, y derivados de ellas, de las anteriores secciones 2 y 4 a 7.

a) Entre los óxidos se incluyen los óxidos de quinolina, piridina, isoquinolina e imadazol, y son ilustrados por los siguientes óxidos:

- 1). piridina-1-óxido.
- 2). 4-bromopiridina-1-óxido.
- 3). 2-hidroxipiridina-1-óxido.
- 4). 1-óxido de ácido picolínico.
- 5). 4-metoxipiridina-1-óxido.
- 6). 2-bromo-6-metilpiridina-1-óxido.
- 7). 2-picolina-1-óxido.
- 8). 4-picolina-1-óxido.

11. Complejos de compuestos con nitrógeno heteroaromático, con sustancias inorgánicas (distintas de haluros de metal noble), de las anteriores secciones 2 y 4 a 7.

a) Entre los complejos se incluyen los complejos de piridina, quinolina e isoquinolina, ilustrados por los siguientes complejos de piridina:

- 1). (piridina)<sub>3</sub>.FeCl<sub>3</sub>
- 2). piridina. SO<sub>3</sub>
- 3). piridina. CrO<sub>3</sub>
- 4). piridina. VCl<sub>3</sub>

371677



5. piridina.  $V_2O_5$

6. piridina.  $MoO_3$

Todos los anteriores compuestos de nitrógeno heteroaromáticos, y sus derivados, se pueden utilizar como un componente del sistema catalítico, junto con el haluro de metal noble y el haluro de metal no noble. Los materiales se pueden añadir al reactor separadamente a como mezcla. Además, los anteriores compuestos de nitrógeno heteroaromáticos, y sus derivados, pueden ser añadidos como complejo con el haluro de metal noble. El complejo se forma entre los dos componentes, como se describe más completamente más adelante. Entre los complejos típicos se incluyen los siguientes:

12. Complejos de un compuesto con nitrógeno heteroaromático, o derivados del mismo, y un haluro de metal noble.

- a)  $Rh(\text{piridina})_3Cl_3$
- b)  $Pd(\text{piridina})_2Cl_2$
- c)  $Rh(\text{isoquinolina})_3Cl_3$
- d)  $Pd(\text{isoquinolina})_2Cl_2$
- e)  $Ir(\text{piridina})_3Cl_3$
- f)  $Ir(\text{isoquinolina})_3Cl_3$
- g) cloropaladito de isoquinolinio "isoquinolina<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>
- h)  $Pd(\text{isoquinolina})_2Cl_4$
- i)  $Pd(\text{piridina})_2Cl_4$
- j)  $Pd(\text{piridina})_2Br_2$
- k)  $Pd(\text{isoquinolina})_2Br_2$
- l)  $Pd(\text{isoquinolina})_2I_2$

13 SEP



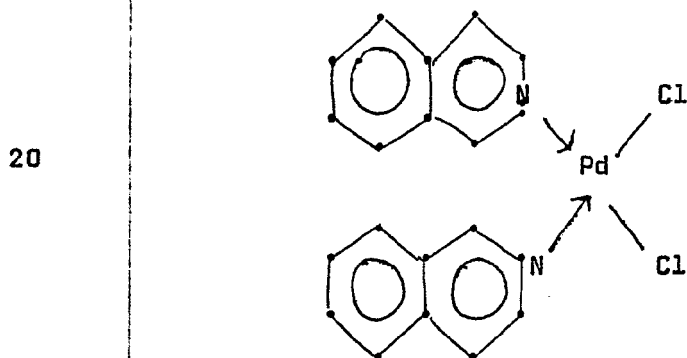
5 El segundo componente del sistema catalítico es al menos un haluro metálico de un metal noble, capaz de formar complejo con el compuesto de nitrógeno hetero-  
aromático antes descrito. Entre los metales nobles se -  
incluyen el rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, -  
platino, plata y oro. Se prefiere que el metal sea de -  
la serie del platino, incluyendo un haluro metálico ele-  
gido del grupo que consta de haluros de paladio, rodio, -  
platino, iridio, y mezclas de ellos. Entre los ejemplos  
10 típicos de haluros adecuados se incluyen el bromuro -  
paladioso, cloruro paladioso, fluoruro paladioso, yodu-  
ro paladioso, tribromuro de rodio, tricloruro de rodio,  
trifluoruro de rodio, triyoduro de rodio; bromuro pla-  
tínico, bromuro platinoso, cloruro platínico, cloruro -  
15 platinoso, fluoruro platínico, yoduro platinoso, yoduro  
platínico, tricloruro de renio, tetracloruro de renio, -  
tetrafluoruro de renio, hexafluoruro de renio, tribromuro  
de renio, tribromuro de iridio, tetrabromuro de iridio,  
dicloruro de iridio, tricloruro de iridio, tetracloruro  
20 de iridio, triyoduro de iridio, tetrayoduro de iridio, -  
y mezclas de ellos. También se pueden emplear óxidos de  
los metales nobles, y en el término "haluro de un metal  
noble", según se usa en toda la descripción y reivindi-  
caciones, se pretenden incluir los haluros metálicos in-  
25 dicados en este párrafo, así como los óxidos correspon-  
dientes, tal como óxido de paladio, óxido de rodio, óxi-  
do de platino, etc, y similares.

30 Como se ha indicado previamente, el compuesto  
de nitrógeno heteroaromático y el haluro de metal noble,  
así como el haluro de metal no noble, de un metal elegi-

19 302



do del grupo que consta de hierro y un metal elegido de -  
 los grupos IV a, V a, VI a, VII a, II b, IV b y V b de la  
 tabla periódica, pueden ser añadidos, cada uno, separada-  
 mente al reaccionante nitro-compuesto orgánico, o bien, -  
 5 si se desea, pueden ser mezclados previamente, antes de -  
 añadirlos al nitro-compuesto orgánico. Cuando se desea uti-  
 lizar complejos del compuesto ni nitrógeno heteroaromático  
 y haluro de metal noble, se pueden hacer reaccionar primero  
 los componentes en un disolvente adecuado, tal como mono -  
 10 clorobenceno, etanol, o un exceso del compuesto con nitró -  
 geno heterocíclico, formando un complejo orgánico de halu-  
 ro metálico que luego es aislado como sólido cristalino y  
 añadido a la mezcla de reacción. Por ejemplo, se pueden -  
 hacer reaccionar isoquinolina con dicloruro paladioso en -  
 15 medios orgánicos anhidros, para formar un complejo cis -  
 de fórmula estructural:

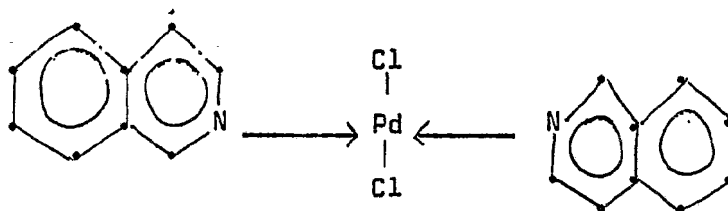


25 El correspondiente complejo trans se puede -  
 preparar haciendo reaccionar el compuesto heteroaromático  
 con una solución acuosa de un cloropaladito (formado disol-  
 viendo cloruro paladioso en una solución acuosa de un halu-  
 ro inorgánico, tal como cloruro sódico o cloruro amónico).  
 30 El complejo trans tiene la siguiente fórmula estructural:

15.9.69.

- 19 -

371677



5 Todos los demás compuestos heteroaromáticos antes especi-  
 ficados pueden ser usados también para formar los corres-  
 pondientes complejos orgánicos de haluro metálico con los  
 anteriores haluros metálicos, para ser usados en el siste-  
 ma catalítico de la invención. Las formas cis y trans, son,  
 10 ambas, eficaces como sistema catalítico en el procedimiento  
 de la presente nueva invención. Estos complejos heteroaromá-  
 ticos se pueden preparar según el método antes descrito -  
 para el complejo de isoquinolina/cloruro paladioso, incluyen-  
 do las formas tanto cis como trans. Se hallan otros comple-  
 15 jos adecuados y otras técnicas para preparar los complejos  
 del compuesto de nitrógeno heteroaromático y haluros de un  
 compuesto elegido del grupo que consta de paladio, rodio,  
 iridio y platino, en "Química inorgánica superior" (Advanced  
 Inorganic Chemistry), por Cotton y Wilkinson, publicado por  
 20 Interscience Publishers, 1962, así como en los siguientes  
 artículos: (1) "Isomería del enlace inorgánico en el ión -  
 tiocianato" (Inorganic Linkage Isomerism of the Thiocyanate  
 Ion), por John L. Burmeister y Fred Basolo, Inorganic -  
 Chemistry, vol. 3, núm. 11, nov. 1.964; (2) "Síntesis y es-  
 25 tudio infrarrojo de algunos compuestos de coordinación del  
 rodio" (Synthesis and Infrared Study of Some Rhodium Coordi-  
 nation Compounds), por James P. Collman y Henry F. Holtz-  
 claw, Jr., Journal of American Chemistry Society, vol. 80,  
 30 5 de mayo de 1958, págs. 2054-2056; (3) "Enfoques catalí -

19 SEP. 1969



5                    ticos hacia los compuestos complejos de rodio (III)" (Catalytic Approaches to Complex Compounds of Rhodium (III), por R.D. Gillard, J.A. Osborn y G. Wilkinson, Journal - Chemical Society, págs. 1.951-1.965; (4)"Acción de los -  
10                    agentes reductores sobre los complejos con piridina del rodio (III)" (The Action of Reducing Agents on Pyridine - Complexes of Rhodium (III)), por B.N. Figgis, R.S. Nyholm - y G. Wilkinson, Journal Chemical Society, págs. 5189-5193, 1.964.

15                    Aunque todos los anteriores sistemas catalíticos tienen algún efecto para perfeccionar el rendimiento - de isocianato, ciertos sistemas son significativamente más eficaces que otros. En estos sistemas más eficaces se in - cluyen los siguientes compuestos heteroaromáticos:

- 15                    1. 7,8-benzoquinolina  
                     2. 4-fenilpiridina  
                     3. 4-picolina-1-óxido.  
                     4. 3-picolina-1-óxido.  
                     5. 8-hidroxiquinolina  
20                    6. piridina  
                     7. quinolina  
                     8. isoquinolina  
                     9. 3-cloropiridina  
                     10. ácido picolínico  
25                    11. imidazol  
                     12. cloruro de laurilpiridinio  
                     13. 2-metil-5-etilpiridina.

30                    Igual que los otros componentes de los sistemas catalíticos, el haluro de metal no noble puede ser añadido

18.9.69.

371677



separadamente al reactor, o puede ser mezclado previamente con (a) el compuesto de nitrógeno heteroaromático y haluro de metal noble, (b) el complejo formado con el compuesto de nitrógeno heteroaromático y el haluro de metal noble, o (c) el haluro de metal no noble puede ser convertido en complejo por reacción con el haluro de metal noble, y este complejo puede ser empleado como catalizador, junto con una cantidad apropiada de compuesto de nitrógeno heteroaromático. Finalmente, se puede utilizar como sistema catalítico en el procedimiento de la invención un complejo ternario formado haciendo reaccionar el complejo preparado a partir del haluro de metal noble y haluro de metal no noble, con el compuesto de nitrógeno heteroaromático.

Entre los haluros de metal no noble útiles se incluyen, por ejemplo:

	Dicloruro de titanio	(TiCl <sub>2</sub> )
	Tricloruro de titanio	(TiCl <sub>3</sub> )
	Tetracloruro de titanio	(TiCl <sub>4</sub> )
20	Dicloruro de circonio	(ZrCl <sub>2</sub> )
	Tricloruro de circonio	(ZrCl <sub>3</sub> )
	Tetracloruro de circonio	(ZrCl <sub>4</sub> )
	Dicloruro de vanadio	(VCl <sub>2</sub> )
	Tricloruro de vanadio	(VCl <sub>3</sub> )
25	Tetracloruro de vanadio	(VCl <sub>4</sub> )
	Pentacloruro de tántalo	(TaCl <sub>5</sub> )
	Cloruro cromoso	(CrCl <sub>2</sub> )
	Cloruro crómico	(CrCl <sub>3</sub> )
	Cloruro manganoso	(MnCl <sub>2</sub> )

19 SEP.



	Cloruro mangánico	(MnCl <sub>3</sub> )
	Cloruro ferroso	(FeCl <sub>2</sub> )
	Cloruro férrico	(FeCl <sub>3</sub> )
	Cloruro de cinc	(ZnCl <sub>2</sub> )
5	Cloruro mercurioso	(Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
	Cloruro mercúrico	(HgCl <sub>2</sub> )
	Cloruro germanoso	(GeCl <sub>2</sub> )
	Cloruro germánico	(GeCl <sub>4</sub> )
	Cloruro estannoso	(SnCl <sub>2</sub> )
10	Cloruro estánnico	(SnCl <sub>4</sub> )
	Cloruro plumboso	(PbCl <sub>2</sub> )
	Cloruro plúmbico	(PbCl <sub>4</sub> )
	Tricloruro de arsénico	(AsCl <sub>3</sub> )
	Pentacloruro de arsénico	(AsCl <sub>5</sub> )
15	Tricloruro de antimonio	(SbCl <sub>3</sub> )
	Pentacloruro de antimonio	(SbCl <sub>5</sub> )
	Tricloruro de bismuto	(BiCl <sub>3</sub> )
	Pentacloruro de bismuto	(BiCl <sub>5</sub> )

20 Los correspondientes compuestos de bromo y yodo -  
son también útiles en el sistema catalítico de la inven-  
ción.

25 Aunque todos los anteriores sistemas catalíticos  
tienen algún efecto para perfeccionar el rendimiento de -  
isocianatos, algunos sistemas son significativamente más  
eficaces que otros. Entre estos sistemas más eficaces se  
incluyen aquellos en los que se emplea uno o más de los -  
siguientes haluros, de metal no noble; cloruro germánico, -  
cloruro estannoso, cloruro estánnico, cloruro plumboso, -  
cloruro crómico y cloruro manganeso.

30

16.9.69.

371677

10 381



5 El sistema catalítico puede estar soportado por sí mismo, o estar depositado sobre un soporte o vehículo para dispersar el sistema catalizador, para aumentar su superficie eficaz. Son útiles como vehículos para este fin la alúmina, sílice, carbono, sulfato bórico, carbonato cálcico, amianto, bentonita, tierra de diatomeas, tierra de batán y materiales análogos.

10 La reacción se lleva a cabo en presencia de una proporción catalítica del sistema catalítico. La proporción de sistema catalítico es generalmente equivalente a de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 500%, y preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 100% en peso, basado en el nitro-compuesto orgánico. Sin embargo, se pueden emplear proporciones mayores o menores, si se desea.

15 La relación molar entre compuesto de nitrógeno heteroaromático y anión de haluro de metal noble es generalmente de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 10:1, y preferiblemente de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 1,5:1, pero se pueden emplear relaciones mayores o menores, si se desea. Análogamente, la relación molar entre compuesto de nitrógeno heteroaromático y anión de haluro de metal no noble estará comprendida entre aproximadamente 0,01:1 y aproximadamente 10:1, y preferiblemente entre aproximadamente 0,3:1 y aproximadamente 2:1.

20 El procedimiento de la invención actúa eficazmente en ausencia de disolvente, pero se pueden obtener rendimientos globales mejorados de isocianato orgánico cuando se emplea un disolvente que sea químicamente inerte para los componentes del sistema de reacción. Entre los disol-

15 SEP



5 vantes adecuados se incluyen los disolventes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos tales como n-heptano, ciclohexano, benceno, tolueno y xileno, e hidrocarburos halogenados, alifáticos y aromáticos, tales como diclorometano, tetracloroetano, triclorotrifluoroetano, monocloronaftaleno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno y percloroetileno; así como dióxido de azufre, mezclas de ellos, y similares.

10 La proporción de disolvente no es crítica, y se puede emplear cualquier proporción que no requiera un equipo excesivamente grande como continente. Generalmente, el tanto por ciento en peso de compuesto nitro orgánico en el disolvente está comprendido entre aproximadamente 5,0 y aproximadamente 75% en peso, pero se pueden emplear pr

15 oporciones mayores o menores, si se desea.

El orden de mezcla de los reaccionantes no es crítico, y se puede variar dentro de las limitaciones del equipo empleado. En una realización, el nitro-compuesto orgánico, sistema catalítico y, si se desea, disolvente, son cargados en un recipiente de presión adecuado, tal como un autoclave, que fué purgado previamente con nitrógeno, y que preferiblemente está provisto de medios de agitación tales como un agitador o un mecanismo exterior de balanceo. En la puesta en marcha se introduce monóxido de carbono en el autoclave, hasta que se alcanza una presión, a temperatura ambiente, que está generalmente comprendida entre aproximadamente 2,1 y aproximadamente 700 kg/cm<sup>2</sup>. manom. Una vez que la reacción transcurre y se aplica calor, la presión puede aumentar hasta tanto como

20

25

30

16.9.69.

-25 -

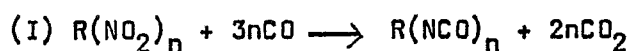
371677



21.00 kg/cm<sup>2</sup>. La presión de reacción preferida está comprendida entre aproximadamente 7 y aproximadamente 1400 kg/cm<sup>2</sup>. manom. Sin embargo, se pueden emplear presiones mayores o menores, si se desea.

5                    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, a medida que avanza la reacción. Si se desea, se puede introducir en el reactor monóxido de carbono adicional, ya sea intermitente o continuamente, a medida que avanza la reacción. Se cree que la reacción avanza según la ecuación siguiente:

10



15

donde R es el resto orgánico del reaccionante nitro-compuesto orgánico del tipo antes definido, y n es el número de grupos nitro en el nitro-compuesto orgánico. La cantidad total de monóxido de carbono añadido durante la reacción está generalmente comprendida entre aproximadamente 3 y aproximadamente 50, y preferiblemente entre aproximadamente 8 y aproximadamente 15 moles de monóxido de carbono por grupo nitro del nitro-compuesto orgánico. Si se desea, se pueden emplear cantidades mayores o menores. Los más grandes requisitos de monóxido de carbono se utilizan generalmente en un procedimiento en que el monóxido de carbono sea añadido continuamente, pero una recirculación adecuada de las corrientes gaseosas que contienen monóxido de carbono reduce grandemente el consumo global de monóxido de carbono.

20

25

30

16.9.69.

371677

1952



5 La temperatura de reacción es mantenida general -  
mente por encima de aproximadamente 25°C, y preferible-  
mente entre aproximadamente 100 y aproximadamente 250°C.  
Se pueden emplear medios de calentamiento y enfriamiento -  
interior y/o exterior, para mantener la temperatura dentro  
del reactor en el intervalo deseado.

10 El tiempo de reacción depende del nitro-compuesto  
orgánico que se esté haciendo reaccionar, de la temperatu-  
ra, presión, y de la cantidad de catalizador que se está  
cargando, así como del tipo de equipo que se emplee. Se -  
requieren usualmente de 0,5 a 20 horas para obtener el -  
grado de reacción deseado, en una técnica discontinua, -  
pero se pueden emplear tiempos de reacción más cortos o -  
más largos. En un procedimiento continuo, el tiempo de -  
15 reacción puede ser mucho menor, es decir, sustancialmente  
instantánea, y el tiempo de permanencia puede ser sustan-  
cialmente menor que el tiempo de reacción discontinua.

La reacción se puede efectuar de forma discontinua,  
semicontinua o continua.

20 Una vez completada la reacción, la temperatura de -  
la mezcla de reacción cruda puede ser reducida hasta la -  
temperatura ambiente, el recipiente de reacción se pone a  
atmósfera, y los productos de reacción son retirados del -  
recipiente de reacción. Para separar el catalizador del -  
25 producto de reacción se pueden emplear filtración u otras  
técnicas adecuadas de separación sólido-líquido, y se em-  
plea preferiblemente la destilación fraccionada para ais-  
lar el isocianato orgánico del producto de reacción. Sin -  
30 embargo, se pueden emplear otras técnicas de separación -

371677

10 SEP



adecuadas, tales como extracción, sublimación, etc, para separar el isocianato orgánico del nitro-compuesto orgánico sin reaccionar, y de cualquier producto secundario que se pueda haber formado.

5 Los isocianatos orgánicos producidos según la técnica de la invención son adecuados para ser usados en la preparación de composiciones de poliuretano tales como espumas, revestimientos, fibras, y similares, haciendo reaccionar el isocianato orgánico con un poliéter poliálcool adecuado, en presencia de un catalizador y, si se desea, un agente de formación de espuma. Además, los isocianatos orgánicos se pueden usar en la preparación de compuestos biológicamente activos.

15 Como se ha indicado antes, algunos de los sistemas catalíticos antes indicados son más eficaces que otros. Se obtienen resultados algo variables en situaciones en las que están unidos entre sí dos núcleos de piridina o benzopiridina. Los compuestos de este tipo no son satisfactorios cuando se usan como componente del sistema catalítico, si la configuración de los dos nitrógenos es tal que, tras la coordinación con el haluro de metal noble, se forma un anillo de 5 miembros. Entre las composiciones de este tipo, que no son satisfactorias para ser usadas como componente catalítico, se incluyen el 2,2'-bipiridilo, 1,10-fenantrolina, 2,2'-biquinolina o 2-piridinoaldazina. Sin embargo, en los casos en que no se puede formar un anillo de complejo de coordinación de 5 miembros con el haluro de metal noble, por ejemplo los compuestos tales como 2,2'-piridilo y clorhidrato de 4,4'-bipiridilo, estos compuestos

30 371677

16.9.69.



actúan satisfactoriamente como componente catalítico para la conversión de nitro-compuestos en isocianatos.

5 Se puede obtener alguna mejora de conversión y rendimiento de isocianatos orgánicos empleando un sistema catalítico que no solo contenga (1) el compuesto de nitrógeno heteroaromático antes indicado, (2) el haluro de metal noble, y (3) los haluros de metal no noble antes descritos, sino que contenga también un cuarto componente que comprende ciertos óxidos metálicos. Entre los óxidos adecuados como cuarto componente del sistema catalítico se incluyen al menos un óxido de un elemento elegido del grupo que consta de vanadio, molibdeno, wolframio, niobio, cromo y tántalo, como se describe en la patente española 10 núm. 350.944, expedida el 14 de enero de 1.969, titulada "Un procedimiento de preparar un isocianato orgánico", por 15 Wilhelm J. Schnabel, Ehrenfried H. Kober y Theodore C. Kraus. Estos elementos se hallan en los grupos V y VI a de la tabla periódica. Entre los óxidos adecuados de este tipo se incluyen el óxido crómico ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), dióxido de cromo 20 ( $\text{CrO}_2$ ) y óxido cromoso ( $\text{CrO}$ ); sesquióxido de molibdeno ( $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ), dióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_2$ ) y trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ); monóxido de niobio ( $\text{NbO}$ ), óxido de niobio ( $\text{NbO}_2$ ) y pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ); dióxido de tántalo 25 ( $\text{Ta}_2\text{O}_2$ ), tetróxido de tántalo ( $\text{Ta}_2\text{O}_4$ ) y pentóxido de tántalo ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ); óxido wolfrámico ( $\text{WO}_2$ ) y trióxido wolfrámico ( $\text{WO}_3$ ); dióxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_2$ ), trióxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ), tetróxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_4$ ) y pentóxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Como componente de la mezcla catalítica se pueden 30 emplear mezclas de dos o más de estos óxidos. La proporción

16.9.69.

19 SEP.



5 del cuarto componente en el sistema catalítico, cuando se emplea, es generalmente equivalente a una relación en peso, entre el compuesto haluro de metal noble y el óxido metálico, en el sistema catalítico, comprendida generalmente aproximadamente 0,0001:1 y aproximadamente 25:1, y preferiblemente entre aproximadamente 0,005:1 y aproximadamente 5:1.

10 Los siguientes ejemplos se presentan para describir la invención de forma más completa, sin ninguna intención de que sea limitada por ellos. Todas las partes y tantos por ciento son en peso, salvo que se especifique otra cosa.

Ejemplo 1

15 En este ejemplo se cargaron 2,4-dinitrotolueno (5,0 g) complejo de dicloro-bis-(piridina)-paladio (0,75 g) y cloruro germánico (0,487 g) en un autoclave limpio de acero inoxidable (grado 316), de 100 ml, junto con o-diclorobenceno como disolvente (5 ml.)

20 El autoclave fué cerrado herméticamente después de haber sido cargado así, después fué puesto a presión con nitrógeno, y sometido a ensayo de fugas. Se liberó el nitrógeno, y se puso a presión el autoclave con monóxido de carbono, hasta aproximadamente 175 kg/cm<sup>2</sup>. Durante la reacción se balanceó el autoclave en un dispositivo de balanceo (36 ciclos/min), y se calentó durante 1 hora a 190°C, 25 cuando la presión interior se elevó hasta aproximadamente 264 kg/cm<sup>2</sup>. Esta temperatura fué mantenida durante 3 horas, y luego fué reducida hasta la temperatura ambiente. Tras poner a atmósfera, el contenido fué descargado y pesado, y el autoclave fué aclarado con dos porciones de 5 ml. de

30

16.9.69.



o-diclorobenceno. La materia insoluble presente (catalizador sin reaccionar ó sólidos formados durante la reacción) -  
fué filtrada de la mezcla de reacción y lavada con dicloro-  
benceno, y luego éter. Las soluciones de lavado fueron com-  
5 binadas con el filtrado, y la solución resultante fué so-  
metida a determinación de su espectro infrarrojo, para de-  
terminar la presencia de isocianatos (que poseen una absor-  
ción característica de luz infrarroja, a aproximadamente -  
4,5 micras). El filtrado fué sometido también a análisis por  
10 cromatografía en fase vapor, para determinar el tanto por  
ciento en peso de 2,4-dinitrotolueno, 2,4-toluéndiisociana-  
to, 2-isocianato-4-nitrotolueno y 4-isocianato-2-nitroto -  
lueno presente. Se calculó que la conversión a 2,4-dini -  
trotolueno era 94%. El rendimiento de 2,4-toluéndiisociana-  
15 to y el rendimiento combinado de mononitrotolilisocianatos  
fué calculado, y luego corregido para tener en cuenta la -  
cantidad de 2,4-dinitrotolueno que se recuperó. El rendi -  
miento de toluéndiisocianato fué 46%, y el rendimiento to-  
tal de productos isocianato fué 55%.

20

#### Ejemplo 2

Se repitió el método del ejemplo 1, salvo en que -  
el complejo empleado fué dicloro-bis-(isoquinolina)-pala-  
dio (0,75 g) y el catalizador de metal no noble fué clo-  
ruro estánnico (0,44 g), la temperatura de reacción fué -  
25 190°C, y la presión de trabajo 270 kg/cm<sup>2</sup>. manom. La con-  
versión fué 93%, el rendimiento de diisocianato de tolueno  
fué 18%, y el rendimiento de producto isocianato total -  
fué 47%.

30

16.9.69.

371677



### Ejemplo 3

5 Con fines de comparación, se repitió el método anterior, con la excepción de que el sistema catalítico consistió exclusivamente en 0,75 g del complejo dicloro-bis-(piridina)-paladio, y no se empleó cloruro germánico. La conversión fué 89%, el rendimiento de diisocianato de tolueno fué 22%, y el producto isocianato total fué 43%. -  
10 Esta comparación muestra el perfeccionamiento en conversión, rendimiento de diisocianato de tolueno y rendimiento de producto isocianato total, consiguiente al uso de un haluro de metal no noble, tal como cloruro germánico, - según la técnica de la invención.

### Ejemplos 4 a 38

15 Se efectuó un cierto número de ejemplos adicionales, de la misma manera que en los ejemplos 1 y 2. En estos ejemplos, la presión máxima varió entre 250 y 280 kg/cm<sup>2</sup>. mamón. Los datos pertinentes relativos a estos ejemplos se muestran en la siguiente tabla 1.

20  
25  
30  
371677



TABLA I

Ejemplo	Complejo	Peso de complejo (g)	Haluro de metal no noble	Moles de haluro de metal no noble/moles de complejo	Temp. Conversión (°C)	Rendimiento de conversión	TDI**	Rendimiento total co-precipitado de isocianato.
IV	*iq <sub>2</sub> CdCl <sub>2</sub>	0.75	SnCl <sub>4</sub>	1:1	190	96	30	67
V	"	1.0	GeCl <sub>4</sub>	0.5:1	190	100	10	16
VI	"	"	GeCl <sub>4</sub>	0.5:1	190	84	9	53
VII	"	0.75	GeCl <sub>4</sub>	1:1	190	97	27	60
VIII	"	"	GeCl <sub>4</sub>	1:1	190	100	56	79
IX	"	1.0	GeCl <sub>4</sub>	1.5:1	190	95	8	33
X	"	1.0	GeCl <sub>4</sub>	1.5:1	190	91	5	33
XI	"	0.75	FeCl <sub>3</sub>	1:1	190	100	17	22
XII	"	"	FeCl <sub>3</sub>	1:1	190	96	26	48
XIII	"	"	ZrCl <sub>4</sub>	1:1	190	93	28	32
XIV	"	"	ZrCl <sub>4</sub>	1:1	190	100	4	9

\* iq = isoquinolina

\*\* TDI = Toluendiisocianato

371677

371677

POOR QUALITY

TABLA I

Ejemplo	Complejo	Peso de complejo (g)	Haluro de me- tal no nobl	Moles d no nobl
IV	*iQ <sub>2</sub> CdCl <sub>2</sub>	0.75	SnCl <sub>4</sub>	
V	"	1.0	GeCl <sub>4</sub>	
VI	"	"	GeCl <sub>4</sub>	
VII	"	0.75	GeCl <sub>4</sub>	
VIII	"	"	GeCl <sub>4</sub>	
IX	"	1.0	GeCl <sub>4</sub>	
X	"	1.0	GeCl <sub>4</sub>	
XI	"	0.75	FeCl <sub>3</sub>	
XII	"	"	FeCl <sub>3</sub>	
XIII	"	"	ZrCl <sub>4</sub>	
XIV	"	"	ZrCl <sub>4</sub>	

\* iQ = isoquinolina

\*\* TDI = Toluendiisocianato

371677



TABLA I

Haluro de metal no noble	Moles de haluro de metal no noble/moles de complejo	Temp. (°C)	Conversión	Rendimiento de TDI**	Rendimiento total corregido de isocianato.
SnCl <sub>4</sub>	1:1	190	96	30	67
GeCl <sub>4</sub>	0.5:1	190	100	10	16
GeCl <sub>4</sub>	0.5:1	190	84	9	53
GeCl <sub>4</sub>	1:1	190	97	27	60
GeCl <sub>4</sub>	1:1	190	100	56	79
GeCl <sub>4</sub>	1.5:1	190	95	8	33
GeCl <sub>4</sub>	1.5:1	190	91	5	33
FeCl <sub>3</sub>	1:1	190	100	17	22
FeCl <sub>3</sub>	1:1	190	96	26	48
ZrCl <sub>4</sub>	1:1	190	93	28	32
ZrCl <sub>4</sub>	1:1	190	100	4	9

371677

POOR QUALITY



Catalizador

TABLA 1 (Continuación)

Ejemplo	Complejo	Peso de complejo (g)	Haluro de metal no noble	Moles de haluro de metal no noble/moles de complejo.	Temp. (°C)	Conversión	Rendimiento de TDI	Rendimiento total de fregado de isocianato
XV	$10_2PdCl_2$	1.0	$SnCl_2$	1.5:1	190	81	12	52
XVI	"	"	$SnCl_2$	1.5:1	190	75	10	60
XVII	"	"	$SnCl_2$	1:1	190	78	16	72
XVIII	"	"	$SnCl_2$	1:1	190	68	13	76
XIX	"	"	$SbCl_5$	1:1	190	94	2	15
XX	"	"	$SbCl_5$	1:1	190	97	2	10
XXI	"	"	$BiCl_3$	1:1	190	78	15	62
XXII	"	"	$BiCl_3$	1:1	190	69	13	63
XXIII	"	"	$HgCl_2$	0.5:1	190	90	12	36
XXIV	"	"	$HgCl_2$	0.5:1	190	100	27	37
XXV	"	"	$ZnCl_2$	0.5:1	190	68	10	49
XXVI	"	"	$ZnCl_2$	0.5:1	190	41	4	52
XXVII	"	"	$PbCl_2$	0.5:1	190	80	11	70

371077



TABLA I (Continuación)

Catalizador

Ejemplo	Comple- jo.	Peso de complejo (g)	Haluro de me- tal no noble.	Moles de haluro de me- tal no noble/moles de complejo	Temp. (°C)	Conver- sión	Rendimien- to de TDI	Rendimiento total corre- gido de iso- cianato.
XXVIII	1q <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub>	1.0	PbCl <sub>2</sub>	0.5:1	190	79	10	71
XXIX	"	"	VCl <sub>3</sub>	0.5:1	190	100	23	23
XXX	"	"	TaCl <sub>5</sub>	0.5:1	190	100	25	37
XXXI	"	"	TaCl <sub>5</sub>	0.5:1	190	98	17	42
XXXII	"	"	CrCl <sub>3</sub>	0.5:1	190	63	18	82
XXXIII	"	"	CrCl <sub>3</sub>	0.5:1	190	88	19	73
XXXIV	"	"	CrCl <sub>3</sub>	0.5:1	190	89	19	75
XXXV	"	"	MnCl <sub>2</sub>	0.5:1	190	96	31	74
XXXVI	"	"	MnCl <sub>2</sub>	0.5:1	190	91	23	72
XXXVII	"	"	MoCl <sub>4</sub>	0.5:1	190	100	12	12
XXXVIII	"	"	MoCl <sub>4</sub>	0.5:1	190	100	10	10

371677



### Ejemplos 39 a 43

Se repitió el método general del ejemplo 1, con la excepción de que el complejo de dicloro-bis-(isoquinolina)-paladio y el cloruro germánico fueron reemplazados por los siguientes sistemas catalíticos:

Ejemplo	Sistema catalítico	
	Complejo catalítico	Haluro de metal no noble
39	$\text{Pd}(\text{piridina})_2\text{Cl}_4$	Cloruro germánico
40	$\text{Pd}(\text{isoquinolina})_2\text{Cl}_4$	Cloruro estánnico
41	$\text{Rh}(\text{piridina})_3\text{Cl}_3$	Cloruro estannoso
42	$\text{Rh}(\text{isoquinolina})_3\text{Cl}_3$	Tricloruro de bismuto.
43	$\text{Rh}(\text{isoquinolina})_3\text{Cl}_3$	Tricloruro de cromo.

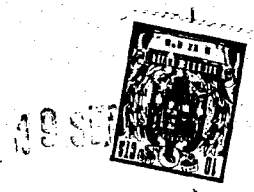
En cada ejemplo, el rendimiento de isocianato fué perfeccionado por la adición de catalizador de metal no noble al complejo.

### Ejemplos 44 a 46

Se repitió el método general del ejemplo 1, con la excepción de que el complejo de dicloro-bis-(isoquinolina)-paladio y el cloruro germánico fueron reemplazados por un sistema catalítico que comprendía un complejo preparado con el haluro de metal noble y el haluro de metal no noble, junto con un compuesto heteroaromático. Se indican a continuación los detalles.

Ejemplo	Sistema catalítico	
	Complejo catalítico	Compuesto heteroaromático
44	Isoquinolina	$\text{PdZnCl}_4$
45	7,8-benzoquinolina	$\text{PdSnCl}_4$
46	4-fenilpiridina	$\text{PbBiCl}_7$

En cada ejemplo, el rendimiento de isocianato fué



perfeccionado, frente al obtenido cuando se empleó un catalizador que sólo comprendía un complejo de haluro de metal noble y un compuesto heteroaromático

5 Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 21 de Noviembre de 1.968, bajo el número 777.890, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10 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:

- 15 1). Perfeccionamientos introducidos en un procedimiento para preparar un isocianato orgánico haciendo reaccionar un nitro-compuesto orgánico con monóxido de carbono, a una temperatura elevada y una presión elevada, en presencia de un catalizador, los cuales perfeccionamientos comprenden emplear como dicho catalizador:
  - 20 I) un sistema catalítico que consta de A) al menos un compuesto heteroaromático elegido del grupo que consta de (1) un compuesto heteroaromático que contiene (a) de de 5 a 6 miembros en el anillo, (b) solo nitrógeno y
    - 25 carbono en el anillo, (c) no más de 2 átomos de nitrógeno en el anillo, y (d) al menos 2 dobles enlaces en el anillo; B) al menos un haluro de metal noble; y C) al menos un haluro de un metal no noble elegido del grupo
      - 30 que consta de hierro y los metales de los grupos IV a,

16.9.69.



V a, VI a, VII a, XI b, IV b y V b de la tabla periódica; o II) un sistema catalítico que consta de un complejo de (1) un compuesto de IA y un haluro de IB, y (2) al menos un haluro de IC; o III) un sistema catalítico que consta de: (1) un complejo de un haluro de IB y un haluro de IC, y (2) al menos un compuesto de IA.

2). Perfeccionamientos según la reivindicación 1, donde dicho haluro de metal noble es un haluro de un metal elegido del grupo que consta de paladio, rodio, iridio, platino, renio y mezclas de ellos.

3). Perfeccionamientos según la reivindicación 1, donde dicho haluro no noble es un haluro de un metal elegido del grupo que consta de germanio, estaño, bismuto, plomo, cromo, manganeso y mezclas de ellos.

4). Perfeccionamientos según la reivindicación 1, donde la relación molar entre dicho compuesto de nitrógeno heteroaromático y el anión de dicho haluro de metal noble está comprendida entre aproximadamente 0,01:1 y aproximadamente 10:1.

5). Perfeccionamientos según la reivindicación 1, donde la relación molar entre el compuesto de nitrógeno heteroaromático y el anión de dicho haluro de metal no noble está comprendida entre aproximadamente 0,5:1 y aproximadamente 1,5:1.

6). Perfeccionamientos según la reivindicación 1, donde la relación molar entre el compuesto de nitrógeno heteroaromático y el anión de dicho haluro de metal no noble está comprendida entre aproximadamente 0,1:1 y aproximadamente 10:1.

371677

19 SEP



7). Perfeccionamientos según la reivindicación 1, donde la proporción de dicho sistema catalítico está comprendida entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente - 500% en peso, basado en dicho nitro-compuesto orgánico.

5 8). Perfeccionamientos según la reivindicación 1, donde la proporción de dicho sistema catalítico está comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100% - en peso, basado en dicho nitro-compuesto orgánico.

10 9). Perfeccionamientos según la reivindicación 1, donde dicho nitro-compuesto orgánico es un nitro-compuesto aromático.

10). Perfeccionamientos según la reivindicación 9, donde dicho nitro-compuesto aromático es nitrobenzeno.

15 11). Perfeccionamientos según la reivindicación 9, donde dicho nitro-compuesto aromático es dinitrotolueno.

20 12). Perfeccionamientos según la reivindicación 9, donde el compuesto de nitrógeno heteroaromático se elige del grupo que consta de: a) 7,8-benzoquinolina, b) 4-fenilpiridina, c) 4-picolina-1-óxido, d) 3-picolina-1-óxido, e) 8-hidroxiquinolina, f) piridina, g) quinolina, h) iso-quinolina, i) 3-cloropiridina, j) ácido picolínico, k) imidazol, l) cloruro de lauril-piridinio, m) 2-metil-5-etil-piridina.

25 13). Perfeccionamientos según la reivindicación 9, donde dicho haluro de metal noble se elige del grupo que - consta de cloruro paladioso, tricloruro de rodio, tricloruro de iridio, tricloruro de renio, cloruro platínico, y mezclas de ellos.

30 14). Perfeccionamientos según la reivindicación 9, donde dicho haluro de metal no noble se elige del grupo -

16.9.69.

- 39 -

371677



que consta de cloruro germánico, cloruro estannoso, cloruro estánnico, tricloruro de bismuto, cloruro plumboso, cloruro crómico y cloruro manganoso.

5 15) Perfeccionamientos según la reivindicación 9, donde dicho sistema catalítico es un complejo de piridina y cloruro paládico, que tiene la fórmula  $\text{Pd}(\text{piridina})_2\text{Cl}_2$ , y al menos un haluro de IC.

10 16) Perfeccionamientos según la reivindicación 9, donde dicho sistema catalítico consta de un complejo de piridina y cloruro paládico, que tiene la fórmula  $\text{Pd}(\text{piridina})_2\text{Cl}_4$ , y al menos un haluro de IC.

15 17) Perfeccionamientos según la reivindicación 9, donde dicho sistema catalítico es un complejo de isoquinolina y cloruro paládico que tiene la fórmula  $\text{Pd}(\text{isoquinolina})_2\text{Cl}_4$ , y al menos un haluro de IC.

20 18) Perfeccionamientos según la reivindicación 9, donde dicho sistema catalítico es un complejo de isoquinolina y cloruro paládico que tiene la fórmula  $\text{Pd}(\text{isoquinolina})_2\text{Cl}_2$ , y al menos un haluro de IC.

25 19) Perfeccionamientos según la reivindicación 9, donde dicho sistema catalítico es un complejo de piridina y cloruro paládico que tiene la fórmula  $\text{Pd}(\text{piridina})_2\text{Cl}_2$ , y cloruro germánico.

30 20) Perfeccionamientos según la reivindicación 9, donde dicho sistema catalítico, es un complejo de isoquinolina y cloruro paládico que tiene la fórmula  $\text{Pd}(\text{isoquinolina})_2\text{Cl}_2$  y cloruro estánnico.

21) Perfeccionamientos según la reivindicación 9, donde dicho sistema catalítico es un complejo de isoquino-



lina y cloruro paladioso que tiene la fórmula Pd(isoquinolina)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, y cloruro estannoso.

5 22). Perfeccionamientos según la reivindicación 9, donde dicho sistema catalítico es un complejo de isoquinolina y cloruro paladioso que tiene la fórmula Pd(isoquinolina)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, y tricloruro de bismuto.

10 23). Perfeccionamientos según la reivindicación 9, donde dicho sistema catalítico es un complejo de isoquinolina y cloruro paladioso que tiene la fórmula Pd(Isoquinolina)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, y cloruro plumboso.

15 24). Perfeccionamientos según la reivindicación 9, donde dicho sistema catalítico es un complejo de isoquinolina y cloruro paladioso que tiene la fórmula Pd(isoquinolina)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, y cloruro crómico.

20 25). Perfeccionamientos según la reivindicación 9, donde dicho sistema catalítico es un complejo de isoquinolina y cloruro paladioso que tiene la fórmula Pd(isoquinolina)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, y cloruro manganeso.

25 26). Perfeccionamientos según la reivindicación 9, donde dicho sistema catalítico contiene un cuarto componente que consta de un óxido de un metal elegido de entre los metales de los grupos V a y VI a de la tabla periódica.

30 27). Perfeccionamientos según la reivindicación 26, donde dicho óxido metálico se elige del grupo que consta de óxido crómico (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dióxido de cromo (CrO<sub>2</sub>) y óxido cromoso (CrO); sesquióxido de molibdeno (Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dióxido de molibdeno (MoO<sub>2</sub>) y trióxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>); monóxido de niobio (NbO), óxido de niobio (NbO<sub>2</sub>) y pentóxido de



5 niobio ( $Nb_2O_5$ ); dióxido de tántalo ( $Ta_2O_2$ ), tetróxido 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 ( $V_2O_3$ ), tetróxido de vanadio ( $V_2O_4$ ), pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ), y mezclas de ellos.

28). Perfeccionamientos introducidos en un procedimiento para preparar un isocianato orgánico.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 19 SEP. 1969

P.A.

15 Alberto de Eizaburu  
Por Poder.

371677