

Int. Cl.: C07C

P. 50.987.-

(Quim-1)

403375 31 MAY 1953



MEMORIA DESCRIPTIVA

**403375**

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de QUIMCO GmbH

entidad suiza

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE \_\_\_\_\_  
SUBCLASE \_\_\_\_\_

establecida en Hegibachstrasse 74, CH-8032 Zurich, Suiza

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MONO-O POLIISOCIANATO-  
S ORGANICOS" (Clase Internacional C07c)

403375



P.- 50987  
(Quim-1)

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar mono- y poliisocianatos a partir de ureas trisustituidas.

10 La descomposición en fase de vapor de las ureas sustituidas para dar isocianatos se describe en varias referencias de bibliografía. Por otra parte, algunos procedimientos se refieren a la preparación de isocianatos a partir de ureas sustituidas en solución. En particular, la Memoria Descriptiva de Patente Francesa núm. 1.473.821 se refiere a las desventajas de llevar a cabo la descomposición de las ureas sustituidas a temperaturas superiores a 200°C, y dirige su atención a la acumulación de productos indeseados de descomposición y/o polimerización a tales temperaturas. La Memoria Descriptiva de Patente Francesa arriba mencionada se refiere a un procedimiento en el que las ureas, en particular ureas trisustituidas, se descomponen a temperaturas inferiores a 200°C en un disolvente para dar isocianatos; la descomposición se lleva a cabo opcionalmente en presencia de ciertos catalizadores, por ejemplo aminas terciarias, ácido acético o similares, y el disolvente debería poseer una constante dieléctrica a 20°C inferior a 40, y preferiblemente inferior a 10. El procedimiento descrito en esta Memoria Descriptiva de Patente Francesa tiene

15

20

25

403375

31



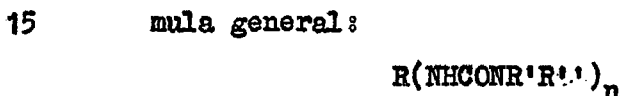
la desventaja de dar rendimientos insatisfactorios y de requerir largos tiempos de reacción (de 6 a 35 horas en los ejemplos específicos).

5 Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento sustancialmente mejorado para preparar isocianatos a partir de ureas trisustituidas.

Así pues, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar mono- ó poliisocianatos orgánicos de la fórmula general:



en la cual R es un radical alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, sustituido o insustituido, y n es un número entero, en el que una solución en un disolvente orgánico de una mono- ó poliurea trisustituida de la fórmula general:



en la cual R' es un radical monovalente alifático o aromático, sustituido o insustituido, y R'' es un radical monovalente alifático sustituido o insustituido, o en la cual R' y R'' representan juntos un radical divalente sustituido o insustituido en el que al menos uno de los dos átomos de carbono unidos al átomo de nitrógeno del grupo urea es alifático, se trata con cloruro de hidrógeno gaseoso a una temperatura elevada.

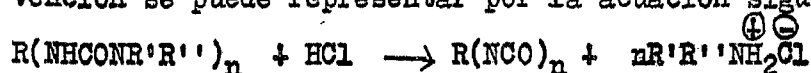
25 Grupos sustituyentes en R, típicos pero no limi-

403375



5      tantes, son nitro, halógeno, alcoholo y heterocíclico; grupos sustituyentes en R', típicos pero no limitantes, son nitro, halógeno, alcoholo, arilo y heterocíclico; y grupos sustituyentes en R'' típicos pero no limitantes, son nitro, halógeno, arilo y heterocíclico.

La reacción del procedimiento de la presente invención se puede representar por la ecuación siguiente:



10      Ejemplos de isocianatos que se pueden preparar por el procedimiento de la presente invención incluyen isocianato de fenilo, isocianato de 3-clorofenilo, isocianato de 4-clorofenilo, isocianato de 3,4-diclorofenilo, isocianato de 4-tolilo, isocianato de 4-nitrofenilo, isocianato de 1-naftilo, isocianato de bencilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de 1-butilo, isocianato de 1-decilo, 3-isocianato-furano, 1-isocianatodec-9-eno, p-diisocianato de fenileno, 2,4-diisocianato de tolueno, metilen-di-p-fenilen-diisocianato, 1,5-diisocianato de naftileno, etilendi-p-fenilen-diisocianato, 4,4'-diisocianato de estilbeno m-diisocianato de xilileno, 2,5-bis(2-isocianatoetil)furano, diisocianato de isofocona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, isocianato de 2,6-diisopropilfenilo, y 1,3-diisocianato de ciclobutano.

25      Utilizando el procedimiento de la presente invención, se obtienen rendimientos satisfactorios de iso-

403375

31 MAY 1952



cianato con un tiempo de reacción breve. El rendimiento de isocianato está comprendido normalmente dentro del campo de 80 a 90%, siendo posibles rendimientos algo mayores para monocisocinatos que para poliisocianatos.

5

La temperatura de reacción debe seleccionarse tomando en consideración la naturaleza de la urea trisustituida. En general, la preparación de isocianatos alifáticos requiere una temperatura más alta que la preparación de isocianatos aromáticos, pero en todos los casos la temperatura de reacción está comprendida preferiblemente dentro del campo que va de 100 a 200°C; la dependencia de la temperatura de reacción preferida con respecto a la naturaleza de la urea resultará más evidente a partir de los Ejemplos que se dan más adelante en esta memoria.

10

15

El tiempo requerido para que se complete la reacción depende de varios factores, y puede variar entre 3 minutos y 1 hora.

20

Se utiliza un exceso de cloruro de hidrógeno para garantizar que la reacción sea completa. Un gas inerte, tal como nitrógeno o dióxido de carbono, se puede hacer pasar a través de la mezcla de reacción, junto con el cloruro de hidrógeno, actuando así como diluyente gaseoso, y se prefiere que continúe el paso de la corriente del gas inerte durante un cierto período de tiempo después de haber cesado el paso de cloruro de hidrógeno con objeto de eliminar por

25

22.5.72

403375

31 MAY 1972



5 arrastre el cloruro de hidrógeno residual de la mezcla de reacción. Esto último es particularmente importante en aquellos casos en que el isocianato exhibe una tendencia acusada a entrar en reacción con el cloruro de hidrógeno para dar un cloruro de carbamoilo.

10 La constante dieléctrica del disolvente no es un factor importante en el presente procedimiento, y el disolvente se selecciona fundamentalmente en consideración a su punto de ebullición, que debería ser más alto que la temperatura de reacción, a no ser que la reacción se lleva a cabo bajo presión. Por lo demás, con objeto de facilitar el aislamiento del isocianato, el punto de ebullición puede ser ventajosamente tal que permita que el disolvente se separe fácilmente del producto por destilación. Este último requisito no se aplica cuando el isocianato se requiere en solución antes de su reacción subsiguiente con un componente adicional para formar un producto. La proporción en peso de urea trisustituida a disolvente está comprendida preferiblemente dentro del campo de 1:2 a 1:15.

20 Como subproducto de la reacción se forma un clorhidrato de amina secundaria. Asegurando su insolubilidad en el disolvente seleccionado por enfriamiento, se puede separar por centrifugación o filtración. Alternativamente, el isocianato se puede separar del clorhidrato de amina

22.5.72

403375

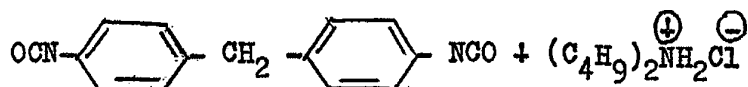


por extracción con disolvente a continuación de la separación por destilación del disolvente empleado en la reacción. La amina libre se puede recuperar cuantitativamente por reacción del clorhidrato con álcali.

5 Los resultados más satisfactorios se consiguen cuando R es un radical arilo y R' y R'' son radicales alifáticos saturados. Por ejemplo, la reacción de 1,1'-(metilén-di-p-fenilén)bis-3,3-di-n-butilurea con cloruro de hidrógeno por el procedimiento de la presente invención da  
10 metilén-di-p-fenilén-diisocianato (MDI), como se ilustra por la ecuación siguiente:



15



20

Los ejemplos que siguen se dan con el propósito de ilustrar la presente invención:

#### Ejemplo 1

25

Se disolvieron 30,0 g de 1,1-dietil-3-fenilurea en 90 g de 1-cloronaftaleno, que se había secado sobre cloruro cálcico, en un matraz provisto de un condensador de reflujo. Se calentó la solución a 130°C y se hizo pasar una

403375

31



mezcla de cloruro de hidrógeno gaseoso seco y dióxido de carbono a través de la solución hasta que se comprobó por análisis infrarrojo la conversión completa de la urea en isocianato. El tiempo requerido para alcanzar esta etapa de conversión completa depende de la velocidad de paso del cloruro del hidrógeno y, en este caso, fue de 10 minutos. En esta etapa, se interrumpió el calentamiento y cesó el paso de la corriente del cloruro de hidrógeno. La corriente de dióxido de carbono se mantuvo después durante 25 minutos con enfriamiento, después de lo cual la mezcla de reacción se sometió a una destilación fraccionada para dar 16,5 g de isocianato de fenilo, siendo el rendimiento un 89% del teórico. El subproducto clorhidrato de dietilamina se recuperó con un rendimiento del 99% por enfriamiento del disolvente y filtración.

### Ejemplo 2

Se disolvieron 6,0 g de 1,1-dietil-3-fenilurea en 66 g de 1,2-diclorobenceno seco y se hicieron reaccionar con cloruro de hidrógeno a 140°C de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1. Una vez que se hubieron completado la reacción (5 minutos) y el paso de dióxido de carbono, se enfrió la solución en una mezcla de dióxido de carbono sólido y acetona, y se filtró para separar el clorhidrato de dietilamina (3,5 g) con un rendimiento del 100 por ciento. Se comprobó, por conversión en N-fenil-carbama

403375



to de metilo, que la solución resultante contenía 3,2 g de isocianato de fenilo, lo que correspondía a un rendimiento del 85% con respecto al teórico.

Ejemplo 3

5                    Se disolvieron 5,0 g de 1,1'-(metilen-di-p-fenilen)-bis-3,3-di-n-butylurea en 50 g de 1,2-diclorobenceno seco. Se calentó la solución a 150°C y se hizo pasar cloruro de hidrógeno gaseoso a través de la solución hasta que se comprobó por análisis infrarrojo la conversión completa de la urea en isocianato. (6 minutos). Se separó luego el disolvente por destilación a presión reducida y se extrajo el residuo con éter de petróleo seco a la temperatura ambiente, dejando una pequeña cantidad de un residuo aceitoso que contenía isocianato. Se evaporó luego la solución resultante para dar 2,1 g de metilen-di-p-fenilen-diisocianato (MDI) (punto de fusión 37-38°C) con un rendimiento del 85%. Se recuperó el clorhidrato de di-n-butylamina con un rendimiento del 100 por ciento.

10

15

Ejemplo 4

20                    Se disolvieron 4,0 g de 1,1'-(naftalen-1,5)-bis-3,3-di-n-butylurea en 40 ml de 1,2-diclorobenceno seco y se hicieron reaccionar con cloruro de hidrógeno seco a 150°C hasta que se completó la reacción (15 minutos). Se enfrió y se filtró después la mezcla de reacción para separar el clorhidrato de di-n-butylamina con un rendimiento

25

403375



5 del 100 por ciento. Después de la destilación del disolvente, se extrajo el residuo con éter de petróleo moderadamente caliente. Se evaporó el éter de petróleo para dar 2,4 g de 1,5-diisocianato de naftaleno (DIN) (punto de fusión, 121-124°C), con un rendimiento del 86%.

10 En un experimento análogo en que se utilizó la dimetilurea correspondiente, el producto se recristalizó en éter de petróleo para dar 1,5-diisocianato de naftaleno con un punto de fusión de 129-131°C, y con un rendimiento del 79%.

Ejemplo 5

15 Se disolvieron 4,8 g de 1,1'-(toluen-2,4)-bis-3,3-dietilurea en 50 ml de monoclorobenceno seco y se calentaron a 110°C. Se hicieron pasar cloruro de hidrógeno seco y dióxido de carbono a través de la solución hasta que se hubo completado la reacción (12 minutos). Se enfrió y se filtró después la mezcla de reacción para separar el clorhidrato de dietilamina con rendimiento del 100 por ciento. Se separó el disolvente por destilación bajo presión reducida y se extrajo el residuo a la temperatura ambiente con éter de petróleo seco. El éter de petróleo se evaporó después para dar 2,2 g de 2,4-diisocianato de tolueno (DIT) (punto de fusión, 18°C), con un rendimiento del 84%.

25

22.5.72

403375



Ejemplo 6.

Se disolvieron 10,0 g de 1-(3,4-diclorofenil)-  
-3,3-dimetilurea en 100 ml de xileno seco y se calentaron  
a 135°C. Se hizo pasar cloruro de hidrógeno seco a través  
5 de la solución hasta que la reacción fue completa (5 minu-  
tos). Se enfrió y se filtró después la mezcla de reacción  
para separar el clorhidrato de dimetilamina con rendimien-  
to del 100 por ciento. Se comprobó, por conversión en  
N-(3,4-diclorofenil)-carbamato de isopropilo, que la solu-  
10 ción resultante contenía 7,4 g de isocianato de 3,4-diclo-  
rofenilo, lo que indicaba un rendimiento del 92% con res-  
pecto al teórico.

Ejemplo 7

Se disolvieron 5,0 g de 1- $\beta$ -(3,3-dietilureidome-  
15 til)-3,5,5-trimetilciclohexil-7-3,3-dietilurea en 5,0 g de  
1,2-diclorobenceno seco y se calentaron a 165°C. Se hicie-  
ron pasar cloruro de hidrógeno seco y dióxido de carbono  
a través de la solución hasta que se hubo completado la  
reacción (15 minutos). Se mantuvo la corriente de dióxido  
20 de carbono durante 30 minutos, mientras que se enfriaba  
la mezcla de reacción. Se separó por filtración el clor-  
hidrato de dietilamina precipitado con un rendimiento del  
100 por ciento, y se destiló el filtrado a presión reduci-  
da para eliminar el disolvente. Se extrajo el residuo con  
25 éter de petróleo y se evaporó la solución resultante para

403375



dar 2,5 g de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil-  
-isocianato o diisocianato de isoforona con un rendimien  
to del 83%.

Ejemplo 8

5                    Se disolvieron 50 g de 1,1'-[2,2,4(2,4,4)-trime-  
tilhexametileno]bis-3,3-dietilurea en 1,2-diclorobenceno  
seco y se calentó a 170°C. Siguiendo el procedimiento des-  
crito en el Ejemplo 7, se obtuvieron 2,3 g de diisocianato  
de 2,2,4(2,4,4)-trimetilhexametileno, con un rendimiento  
10 del 79%.

403375



REIVINDICACIONES.

1.- Un procedimiento para preparar mono- o poliisocianatos orgánicos de la fórmula general:

5



en la cual R es un radical alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, sustituido o insustituido, y  $n$  es un número entero, en el que una solución en un disolvente orgánico de una mono- o poliurea trisustituida de la fórmula general:

10



en la cual R' es un radical monovalente alifático o aromático, sustituido o insustituido, y R'' es un radical monovalente alifático sustituido o insustituido, o en la cual R' y R'' representan juntos un radical divalente sustituido o insustituido en el que al menos uno de los dos átomos de carbono unidos al átomo de nitrógeno del grupo urea es alifático, se trata con cloruro de hidrógeno gaseoso a una temperatura elevada.

15

20

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura de reacción utilizada está comprendida dentro del campo que va desde 100 a 200°C.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que la reacción se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte.

25

403375



4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el gas inerte es dióxido de carbono o nitrógeno.

5 de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción en peso de urea trisustituida a disolvente está comprendida entre 1:2 y 1:15;

6.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cloruro de hidrógeno se utiliza en exceso.

7.- Un procedimiento para preparar mono-opolisis cianatos orgánicos.


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

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

Madrid, 24 NOV. 1972

P.A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poderes



16.11.72  
MCM