

434858

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 567-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CARBONILDIISOCIANATO.

Solicitante. BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

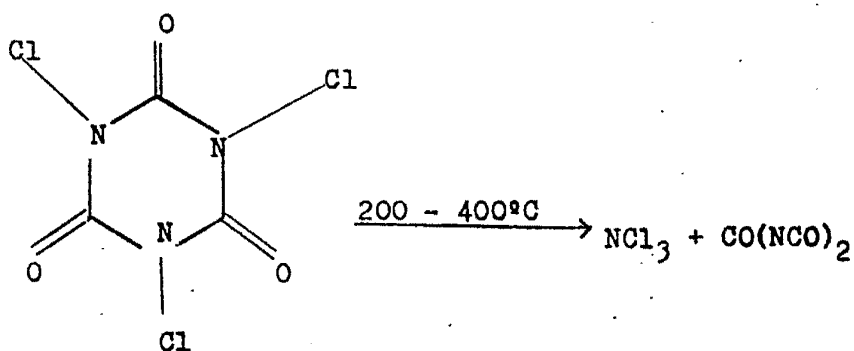
Ya es conocido que los compuestos con átomos de cloro positivamente polarizados, tales como, por ejemplo, los compuestos de N-cloro, y los compuestos con átomos de cloro negativamente polarizados, tales como, por ejemplo, los cloruros de ácidos, se pueden hacer

5

reaccionar entre sí bajo disociación de cloro. Para ello se necesitan por lo general temperaturas altas, ó bien hasta cantidades equimolares de catalizadores de Friedel-Crafts.

5 Un nuevo procedimiento describe, por ejemplo, la formación de tricloroacetilisocianato a partir de cloruro tricloroacetílico y ácido tricloroisocianúrico a una temperatura de entre 160 y 170°C (véase Zh. Org. Khim. 9 (1.973) 1.815 - 18).

10 Asimismo se conoce (publicación alemana DAS 1.266.288) la obtención de carbonildiisocianato por termólisis de ácido N-tricloro-isocianúrico a una temperatura de entre 200 y 400°C, con formación simultánea de NCl₃, según la siguiente ecuación de reacción:



La reacción va acompañada de reacciones secundarias y es técnicamente difícil de controlar debido a la formación simultánea del compuesto NCl₃ altamente explosivo.

20 Otro procedimiento para la obtención del CO(NCO)₂ es la reacción de difluorofosgeno con cianato potásico en una fusión de LiCl/KCl a temperaturas alrededor de 400°

C. Este procedimiento de obtención también comprende gastos técnicos elevados debido a los reducidos rendimientos obtenidos y las altas temperaturas de reacción (véase *Angew. Chem.* 79, 860 (1.967)).

5

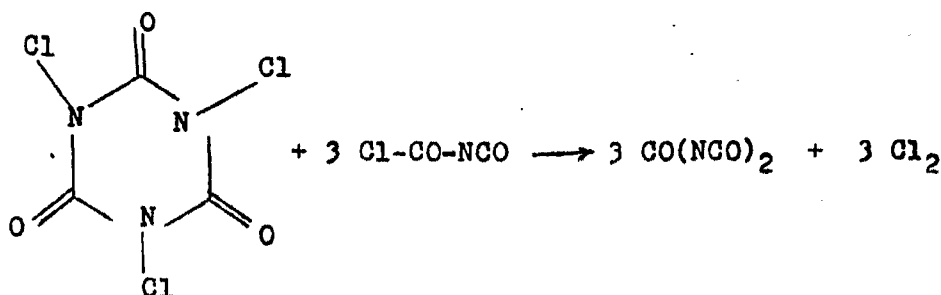
Se ha descubierto ahora, sorprendentemente, que Cl-CO-NCO en mezcla con ácido tricloroisocianúrico y/o una sal de metal alcalino del ácido dicloroisocianúrico se puede transformar ya a 30 - 40°C, y en forma vigorosa a unos 60 - 70°C, preferentemente en un disolvente orgánico inerte, tal como o-diclorobenceno, casi cuantitativamente en CO(NCO)₂ bajo disociación de cloro.

10

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de carbonildiisocianato, que se caracteriza porque ácido tricloroisocianúrico y/o una sal de metal alcalino del ácido dicloroisocianúrico se hace reaccionar con N-clorocarbonilisocianato a temperaturas entre 20 y 200°C.

15

El procedimiento de la invención se puede representar por el siguiente esquema de reacción:



En lugar del ácido tricloroisocianúrico se puede emplear, en el procedimiento de la presente invención, una sal de metal alcalino, preferentemente la sal sódica o potásica del ácido dicloroisocianúrico. Al emplear tales sales se recomienda un aumento de la concentración del derivado del ácido isocianúrico, ya que la reacción según la presente invención evidentemente solo se desarrolla entre el átomo de cloro positivamente polarizado del derivado del ácido isocianúrico y el átomo de cloro negativamente polarizado del clorocarbonilisocianato bajo formación de Cl_2 .

Por razones de separación ha demostrado ser conveniente efectuar la reacción en un disolvente que hierva esencialmente por encima de los $104^{\circ}C$ (punto de ebullición del $CO(NCO)_2$) que bajo las condiciones de reacción es ampliamente inerte con respecto al cloro. Naturalmente la reacción se puede realizar también en disolventes de punto de ebullición más bajo, en disolventes que ligan químicamente el cloro, ó también sin disolventes.

La temperatura se puede variar entre amplios límites. La reacción se realiza por lo general por debajo de $200^{\circ}C$ para evitar con seguridad la formación de NCl_3 . La reacción comienza ya a temperatura ambiente, por lo que como margen de temperatura posible se han de indicar 20 a $200^{\circ}C$. Se trabaja sin embargo preferentemente entre 40 y $150^{\circ}C$ y con especial preferencia entre 60 y $80^{\circ}C$.

Aquí se presenta, por lo general, el derivado de ácido isocianúrico mencionado suspendido en un disolvente y se goteará el N-clorocarbonilisocianato. Pero también se puede presentar el $ClCONCO$ y agregar el derivado

de ácido isocianúrico.

5 El empleo en cantidades equivalentes, es decir, un mol de ácido tricloroisocianúrico por 3 moles de clorocarbonilisocianato, ó bién 1 mol de sal de metal alcalino del ácido dicloroisocianúrico por 2 moles de clorocarbonilisocianato conduce a rendimientos superiores a un 80 %, referido al clorocarbonilisocianato. Naturalmente también se puede emplear en exceso uno de los 2 componentes de la reacción para recuperar el componente empleado en exceso una vez realizada la reacción. Para lograr una transformación lo más cuantitativamente posible del derivado de ácido isocianúrico se recomienda ocasionalmente el empleo de un exceso de clorocarbonilisocianato por encima de las proporciones cuantitativas arriba mencionadas ya que el clorocarbonilisocianato en exceso se puede separar destilativamente en forma sencilla del producto del procedimiento.

10 El carbonildiisocianato representa un diisocianato de reactividad extrema. El producto del procedimiento reacciona, por ejemplo, ya a temperatura ambiente, con mínimas huellas de humedad presentes en disolventes inertes. Representa por lo tanto, un medio secador ideal para la obtención de disolventes absolutos. De los agentes secadores conocidos, por ejemplo, para la obtención de éter absoluto (pentóxido de sodio o fósforo metálico) se diferencia del carbonildiisocianato, ventajosamente por el hecho de que se puede mezclar en cualquier proporción con el disolvente a secar.

15 Como es natural no se puede presentar el molesto fenómeno de los agentes secadores conocidos donde su su-

perficie activa queda ámpliamente inactiva por el hidróxido sódico que se forma o por una piel de ácido polifosfórico, razón por la que los agentes de secado se han de renovar continuamente. Estos, naturalmente, no se puede presentar al emplear el producto del procedimiento como agente secador. Para la obtención de éter absoluto es suficiente mezclar, por ejemplo, éter, previamente secado sobre cloruro de calcio, con una cantidad adecuada de carbonildiisocianato, mantener la mezcla durante algunos minutos a temperatura ambiente y elaborar a continuación destilativamente el éter.

Si bien el carbonildiisocianato no representa ningún compuesto nuevo, se puede decir que solo mediante el procedimiento de la presente invención se ha señalado un camino que permite una obtención técnicamente sencilla y económica de esta sustancia.

Ejemplo 1

232,5 g (1 mol) de ácido tricloroisocianúrico se presentan suspendidos en 750 cc de o-diclorobenceno y, a 100°C, se mezcla en el plazo de 4 horas con 317,5 g (3 moles) de N-clorocarbonilisocianato. Durante todo el periodo de la adición se presenta un fuerte desarrollo de cloro. Se sigue agitando durante 30 minutos a 150°C y se destila a través de una columna de cuerpos de relleno de 20 cm. Se obtienen 276 g (82 % de la teoría de carbonildiisocianato como líquido claro como el agua. (p.eb.: 104°C).

Ejemplo 2

317,5 g (3 moles) de N-clorocarbonilisocianato se presentan en 500 cc de o-diclorobenceno y a 60 - 70°C se introducen 232,5 g (1 mol) de ácido tricloroisocianúrico, a través de un embudo dosificador de polvo, en porciones, y en forma sólida en el transcurso de unas 4 horas. Se presenta como en el ejemplo 1 un fuerte desarrollo de cloro y después de la destilación se obtienen 290 g (86 % de la teoría) de $\text{CO}(\text{NCO})_2$.

Ejemplo 3

220 g (1 mol) de ácido monosodiocloroisocianúrico se presentan suspendidos en 750 cc de o-diclorobenceno y a 100 - 120°C se mezcla con 520 g (4,92 moles) de ClCONCO . Después de separar por destilación el ClCONCO en exceso se obtienen 210 g (93,5 % de la teoría referido al cloro positivamente polarizado) de $\text{CO}(\text{NCO})_2$ (p.eb. : 104°C).

Ejemplo 4

1 litro de dietiléter previamente secado sobre cloruro de calcio se mezcla a 20°C con unos 10 g de diisocianato carbonildiisocianato. La mezcla se mantiene durante media hora a temperatura ambiente. A continuación se recupera el éter en forma pura mediante simple destilación en un aparato de destilación esmeradamente secado. En el éter así secado se introduce, mediante una prensa de sodio, sodio metálico bajo presión. La superficie metálica del alambre de sodio se mantiene durante 24 horas prácticamente sin variar en su aspecto metálico.

N O T A

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-
to no alteren su principio fundamental. También se hace
constar que el invento corresponde a una solicitud de Pa-
tente presentada en la República Federal Alemana con el
número P 24 08 069.1 de 20 de febrero de 1974, acogiéndose
10 se por lo tanto a los beneficios que conceden los Conve-
nios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye
la esencia del referido invento y por lo que se solicita
Patente de Invención por 20 años en España, sobre : PRO-
CEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CARBONILDIISOCIANATO ; ca-
15 racterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de carbonildi-
isocianato, caracterizado porque se hace reaccionar ácido
tricloroisocianúrico y/o una sal de metal alcalino del
ácido dicloroisocianúrico con N-clorocarbonilisocianato,
20 a temperaturas entre 20 y 200°C.

2.- Procedimiento para la obtención de carbonildiiso-
cianato, tal y como queda sustancialmente descrito en la
presente Memoria.

25 Esta Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

13 JUN 1974
Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

AGUIRRE ACERVO Y ASOCIADOS
S. A. Madrid, España

