

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	489081
FECHA DE PRESENTACION	29 FEB. 1980

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 29 08 251.7	2 de Marzo de 1979	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C02C 125/06	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE URETANOS.

71 SOLICITANTE (ES)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

Dr. Robert Becker, Dr. Johann Grolig, Dr. Cristian Rasp.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. José Miguel Gómez Acebo y Pombo.

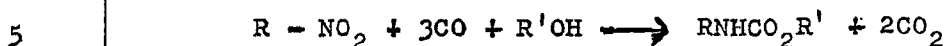
La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de uretanos por reacción de aminas primarias con monóxido de carbono y compuestos orgánicos que llevan como mínimo un grupo hidroxilo.

5 Los isocianatos orgánicos se obtienen en escala industrial, por lo general, por reacción de las correspondientes aminas con fosgeno. Debido a la toxicidad del fosgeno se intenta, desde hace tiempo, hallar una vía de síntesis industrialmente realizable para la obtención de isocianatos orgánicos  
10 donde se puedan prescindir del empleo del fosgeno. Una vía de síntesis de éstas consiste en la reacción de compuestos nitroorgánicos con monóxido de carbono y compuestos hidroxilo orgánicos a los correspondientes uretanos y su disociación a continuación a isocianato y compuestos conteniendo grupos  
15 hidroxilo, siendo posible, antes de la disociación, también una modificación del uretano obtenido como producto intermedio. Así es posible, por ejemplo, hacer reaccionar el poliuretano, que se obtiene de nitrobeneno, monóxido de carbono y etanol, primeramente con formaldehido al bisuretano del  
20 4,4'-diisocianatodifenilmetano, para transformar el producto intermedio, así obtenido, en 4,4'-diisocianatodifenilmetano bajo disociación del etanol.

La disociación de uretanos a los correspondientes isocianatos y compuestos conteniendo grupos hidroxilo se describe, por ejemplo, en la publicación alemana DE-OS 2 421 503  
25 o bien en las pre-publicaciones mencionadas en esta literatura.

Para la obtención de los uretanos se describe en la literatura de patentes la reacción de compuestos nitro con monóxido de carbono y alcoholes en presencia de selenio o  
30 compuestos de selenio (DE-OS 2 343 826, 2 614 101, 2 623 694)

ó de metales nobles, especialmente paladio, en presencia de ácidos Lewis (DE-OS 1 568 044 y 2 603 574). Esta reacción transcurre en el caso de la obtención de un compuesto mononitro según la siguiente estequiometría:

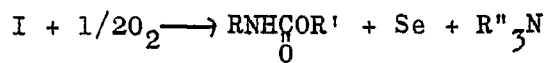
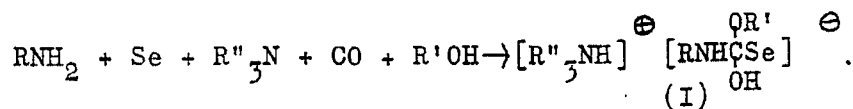


La ecuación de reacción general es la siguiente:

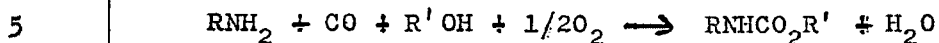


10 Esto significa que por mol. de grupo uretano a producir se consumen 3 moles de monóxido de carbono y se forman 2 moles de dióxido de carbono. El monóxido de carbono empleado se aprovecha por lo tanto solo en un tercio para la obtención de la agrupación uretano, mientras dos tercios se transforman en el dióxido de carbono inerte, industrialmente sin valor. Debido al alto desarrollo de calor en la formación  
15 exotérmica de  $CO_2$  se precisan en la realización industrial de las síntesis de uretano conocida a base de compuesto nitro, monóxido de carbono y alcohol, costosos dispositivos para evacuar el alto calor de reacción.

20 Por Chemistry Letters (Chemical Society of Japan), año 1972, páginas 373 - 374 se conoce, además, el reaccionar aminas primarias con cantidades estequiométricas de selenio, una amina terciaria, monóxido de carbono y alcohol a una sal compleja de la que con oxígeno molecular se obtiene el uretano correspondiente y se recupera el selenio, así como la  
25 amina terciaria:



Como reacción en bruto se presenta una formación de uretano según la siguiente ecuación:



10 donde sólo se necesita, sin embargo, 1 mol de CO por cada grupo uretano a producir. Correspondientemente, el calor de reacción exotérmico es inferior ya que solo se forma 1 mol de agua en lugar de 2 moles de dióxido de carbono al emplear compuestos

15 nitro. Para una síntesis industrial de uretano resulta sin embargo inadecuada esta oxicarbonilización "catalizada" con cantidades estequiométricas de selenio ya que se han de emplear cantidades inaceptablemente grandes del costoso y tóxico se-

20 lenio, cuya recuperación cuantitativa de la mezcla de reacción resulta difícil. La oxicarbonilización realizada, empleando selenio, se ha de efectuar en 2 etapas, lo que dificulta más aún la realización industrial. Los rendimientos obtenidos resultan insatisfactorios trabajando de esta manera.

25 Se ha descubierto ahora que es posible realizar una oxicarbonilización de aminas primarias a uretanos en rendimientos industrialmente aprovechables, bajo ahorro de monóxido de carbono y evacuación mejorada del calor, sin las desventajas del empleo del selenio, si aminas primarias se hacen reaccionar con monóxido de carbono y compuestos orgánicos con-

25 teniendo como mínimo un grupo hidroxilo en presencia de oxígeno.

no molecular y/o de compuestos nitroorgánicos como agente de oxidación y en presencia de catalizadores determinados, descritos a continuación con más detalle.

5 El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de uretanos por reacción de aminas primarias con monóxido de carbono y compuestos orgánicos conteniendo como mínimo un grupo hidroxilo, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de

10 a) oxígeno molecular y/o compuestos nitroorgánicos como agentes de oxidación, y

b) de un sistema catalizador, que se compone de

ba) un metal noble y/o un compuesto de metal noble del octavo grupo secundario del sistema periódico de los elementos y

15 bb) un compuesto capacitado para reacciones redox bajo las condiciones de reacción, de elementos del tercero hasta quinto grupo principal y/o del primero hasta octavo grupo secundario del sistema periódico de los elementos.

20 Productos de partida para el procedimiento de la presente invención son aminas primarias arbitrarias con como mínimo un grupo amino alifática, cicloalifática y/o aromáticamente ligado, con un peso molecular por lo general entre 31 y 400, preferentemente 93 hasta 279, así como un compuesto orgánico arbitrario conteniendo como mínimo un grupo hidroxilo, por ejemplo, compuestos mono- o polihidroxilo sustituidos, alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con un peso molecular 25 por lo general entre 32 y 300, preferentemente 32 y 102.

Por ejemplo, se pueden emplear las siguientes aminas

primarias aromáticas: anilina, 1,2-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, o-cloro-anilina, m-cloroanilina, toluidina, xilidinas, 2,3-diamino-tolueno, 2,4-diamino-tolueno, 2,6-diamino-tolueno, 2,5-diamino-tolueno, 3,4-diamino-tolueno, 3,5-diamino-tolueno, diaminooxilenos, 1-aminonaftaleno, 2-aminonaftaleno, diamino-naftaleno, aminoantracenos, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano ó tris-(4-aminofenil)-metano.

5

Como aminas primarias cicloalifáticas sean mencionadas:

10

Aminociclobutano, aminociclohexano, ciclohexilamina, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, bis-(aminociclohexil)-metanos, tri-(aminociclohexil)-metanos.

15

Como ejemplos para el grupo de las aminas primarias alifáticas sean mencionadas: metilamina, etilamina, 1-propilamina, 2-propilamina, 1-butilamina, 2-butilamina, isobutilamina, terc.-butilamina, 1-pentilamina, 1-hexilamina, 1-heptilamina, 1-octilamina, 1-decilamina, 1-dodecilamina, etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, diaminobutanos, diaminopentanos, diaminohexanos, diaminooctanos, diaminodecanos, bencilamina, bis-(aminometil)-ciclohexanos, bis-(aminometil)-benceno,  $\omega$ -aminocarboxilatos,  $\omega$ -aminocarboxilnitrilos.

20

25

Aminas primarias especialmente preferentes son las aminas primarias aromáticas tales como especialmente anilina, 1,3-diaminobenceno, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno ó 1,5-diaminonaftaleno.

30

Productos de partida para el procedimiento de la presente invención son, además los compuestos orgánicos que

llevan grupos hidroxilo arbitrarios, tales como por ejemplo alcoholes mono- o polivalentes arbitrarios o bién fenoles mono- ó polivalentes. Alcoholes adecuados son, por ejemplo, aquellos del peso molecular entre 32 y 300. En estos alcoholes se puede tratar de alcanoles ó alquenoles lineales o ramificados, mono- ó polivalentes arbitrarios, de cicloalcanoles, cicloalquenoles ó alcoholes aralquílicos arbitrarios mono- ó polivalentes. También son adecuados los alcoholes que llevan sustituyentes inertes arbitrarios. Sustituyentes adecuados son, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos sulfóxido, grupos sulfona, grupos carbonilo ó grupos carboxilato. Fundamentalmente también son adecuados los alcoholes que llevan puentes éter. Ejemplos de alcoholes adecuados son metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, cloroetanol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, hexantriol ó trimetilolpropano. Preferentemente se emplean alcoholes alifáticos monovalentes con 1 hasta 6 átomos de carbono.

Fenoles adecuados son especialmente aquellos con un peso molecular entre 94 y 300, tales como por ejemplo fenol, los clorofenoles isómeros, cresoles, etilfenoles, propilfenoles, butilfenoles ó alquifenoles superiores, pirocatequina, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, bisfenol-A, antranol, fenantrol, pirogalol ó floroglucina. Los alcoholes mencionados como ejemplo tienen preferencia sobre los fenoles mencionados como ejemplo. El etanol es un compuesto que lleva grupos hidroxilo a emplear con especial preferencia en el procedimiento de la presente invención.

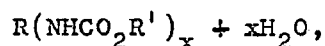
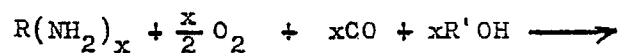
En la realización del procedimiento según la presen-

5 te invención se emplean los compuestos hidroxilo orgánicos, por lo general, en tales cantidades de manera que por cada mol de grupo amino primario presente en la mezcla de reacción y por cada mol de grupos nitro, presente en caso dado en la mezcla de reacción, se encuentre 1 hasta 100, preferentemente 1 hasta 20 moles de grupos hidroxilo. Como por lo general se emplean compuestos hidroxilo líquidos bajo las condiciones de reacción sirva su exceso como medio de reacción (disolvente) para el procedimiento de la presente invención.

10 Como ulterior reactante se emplea en el procedimiento de la presente invención el monóxido de carbono. Este producto de partida se emplea por lo general en una cantidad que corresponde a 1 hasta 30 moles de monóxido de carbono por mol de uretano a producir, es decir, que por cada mol de grupos amino primarios presentes en la mezcla de reacción y por cada mol de grupos nitro presentes en caso dado en la mezcla de reacción se emplean 1 hasta 30 moles de monóxido de carbono.

20 La reacción según la presente invención se efectúa en presencia de a) medios de oxidación y b) catalizadores.

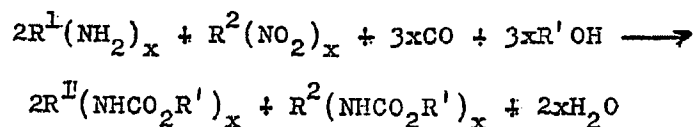
25 Como agentes de oxidación se puede emplear oxígeno molecular en forma pura o en forma de mezcla con gas inerte, tal como nitrógeno o dióxido de carbono, especialmente en forma de aire. En presencia de oxígeno molecular se desarrolla la oxicarbonilización según la ecuación de reacción general siguiente:



es decir, por cada grupo uretano formada se necesita solo 1 mol de monóxido de carbono.

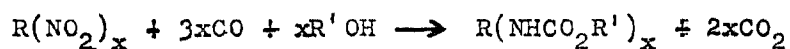
5. El oxígeno molecular empleado como agente de oxidación se puede utilizar en defecto; preferentemente se agrega un gas inerte tal como nitrógeno o dióxido de carbono, dimensionándose las cantidades de manera que la reacción se pueda realizar fuera del margen de explosión de las mezclas de oxígeno-CO ó bién de las mezclas de oxígeno-alcohol. Sin la adición de gas inerte se dimensionará la adición de oxígeno de  
10 manera que se eviten mezclas explosivas con el monóxido de carbono y el componente alcohol. Preferentemente se emplea el oxígeno molecular en forma de aire ó mezclas de aire-nitrógeno. En el caso de emplear oxígeno molecular como único agente de oxidación se dimensionara su cantidad preferentemente de  
15 manera que, conforme a la ecuación de reacción de arriba, por cada mol de grupos amina primarios esté disponible como mínimo medio mol de oxígeno, pudiéndose naturalmente emplear también cantidades en exceso de oxígeno.

20 Agentes de oxidación preferentes son los compuestos nitroorgánicos. Los compuestos nitro empleados pueden ser completamente diferentes en estructura de las aminas primarias de manera que aunque se obtienen uretanos tanto de las aminas primarias como de los compuestos nitro estos son diferentes entre sí en su estructura. La oxicarbonilización se efectúa  
25 en esta caso, por ejemplo, según la siguiente ecuación de reacción:



En el interés de un rendimiento lo más óptimo posible se dimensionarán, al emplear compuestos nitroorgánicos como unico agente de oxidación, las cantidades de la amina primaria y del compuesto nitro preferentemente de manera que en la mezcla de reacción correspondan dos grupos amino por cada grupo nitro. Con un defecto en compuestos nitro se presenta solo una transformación de amino incompleta, mientras que con un exceso estequiométrico en grupos nitro éstos reaccionan según la ecuación

5



10

bajo formación de dióxido de carbono al grupo uretano, con lo cual se vuelve a perder parcialmente el aprovechamiento especialmente ventajoso del monóxido de carbono. La observación estricta de estas proporciones naturalmente no es necesaria y, en especial, se puede emplear una cantidad menor de compuesto nitro si al mismo tiempo se emplea oxígeno molecular. En general se puede decir que los compuestos nitro se agregan en tales cantidades de manera que la proporción de equivalencia de los grupos amino de las aminas primarias con respecto a los grupos nitro se encuentre entre 1,1:1 y 4:1, especialmente entre 1,5:1 y 2,5:1, y con muy especial preferencia entre 1,8:1 hasta 2,2:1.

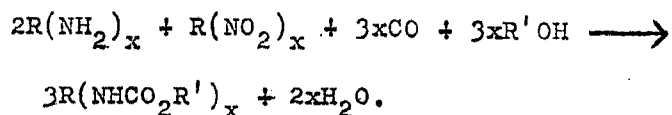
15

20

Una variante especialmente ventajosa del procedimiento de la presente invención consiste en emplear compuestos nitro que, con respecto a su constitución, correspondan a la amina primaria de manera que de 2 moles de amina primaria y 1 mol de compuesto nitro se obtengan 3 moles de uretano de la misma estructura, correspondiente a la siguiente ecuación

25

de reacción:



5           Compuestos nitro adecuados para el procedimiento de la presente invención son los compuestos orgánicos que llevan grupos nitro arbitrarios con, como mínimo, un grupo nitro           alifática, cicloalifática y/o aromáticamente ligado, con un peso molecular por lo general entre 61 y 400, preferentemente 123 y 262.

10           Por ejemplo se pueden emplear los siguientes compuestos nitroaromáticos: nitrobenzono, o-dinitrobenzono, m-dinitrobenzono, p-dinitrobenzono, o-cloro-nitrobenzono, m-cloro-nitrobenzono, o-cloro-nitrobenzono, o-nitrotolueno, m-nitrotolueno, p-nitrotolueno, 2,3-dinitrotolueno, 2,4-dinitrotolueno, 2,5-dinitrotolueno, 2,6-dinitrotolueno, 3,4-dinitrotolueno, 3-nitro-o-xileno, 4-nitro-o-xileno, 2-nitro-m-xileno, 4-nitro-m-xileno, 5-nitro-m-xileno, nitro-p-xileno, 3,4-dinitro-o-xileno, 3,5-dinitro-o-xileno, 3,6-dinitro-o-xileno, 4,5-dinitro-o-xileno, 2,4-dinitro-m-xileno, 2,5-dinitro-m-xileno, 4,5-dinitro-m-xileno, 4,6-dinitro-m-xileno, 2,3-dinitro-p-xileno, 2,6-dinitro-p-xileno, 1-nitronaftaleno, 2-nitronaftaleno, dinitronaftaleno, nitroantracenos, nitrodifenilos, bis-(nitrofenil)-metanos, bis-(nitrofenil)-tioéteres, bis-(nitrofenil)-sulfonas, nitrodifenoxialcanos, nitrofenotiacinas.

15

20

25

          Como compuestos nitrocicloalifáticos sean mencionados: nitrociclobutano, nitrociclopentano, nitrociclohexano,

1,2-dinitrociclohexano, 1,3-dinitrociclohexano, 1,4-dinitrociclohexano, bis-(nitrociclohexil)-metanos.

5 Como ejemplos para el grupo de los nitroalcanos sean mencionados: nitrometano, nitroetano, 1-nitropropano, 2-nitropropano, nitrobutanos, nitropentanos, nitrohexanos, nitrodecanos, nitrocetanos, 1,2-dinitroetano, 1,2-dinitropropano, 1,3-dinitropropano, dinitrobutanos, dinitropentanos, dinitrohexanos, dinitrodecanos, fenilnitrometano, bis-(nitrometil)-ciclohexanos, bis-(nitrometil)-bencenos,  $\omega$ -nitrocarboxilnitrilos.

10 Compuestos nitro preferentes para el procedimiento de la presente invención son los compuestos nitro aromáticos de la clase arriba mencionada como ejemplo. Compuestos nitro especialmente preferentes son nitrobenceno, 1,3-dinitrobenceno, 2,4-dinitrotolueno, 2,6-dinitrotolueno ó, por ejemplo, 1,5-dinitronaftaleno.

15 Los sistemas de catalizador b) que se emplean en el procedimiento de la presente invención contienen como componente esencial de ba) los metales nobles del octavo grupo secundario del sistema periódico y bb) un componente co-catalizador.

20 En el componente catalizador ba) se trata bién de metales nobles libres del octavo grupo secundario del sistema periódico o de compuestos de estos metales solubles en la mezcla de reacción. Con especial ventaja se agregan los metales nobles como compuesto solubles en la mezcla de reacción, por ejemplo, como cloruros, bromuros, yoduros, complejos de cloro, complejos de bromo, complejos de yodo, acetatos, acetilacetatos y otros compuestos de metal noble solubles.

25

30 Metales nobles preferentes son paladio y rodio. Tiene especial

preferencia el paladio, en especial en forma de cloruro de paladio soluble. Las concentraciones preferentes, referidas a la mezcla de reacción, inclusive el disolvente en caso dado empleado simultaneamente, se encuentran por lo general en un 5 0,0001 hasta 0,1 % en peso, especialmente un 0,001 hasta 0,01% en peso, referido al metal noble. Con concentraciones de metal noble inferiores resulta muy reducida la velocidad de reacción. Concentraciones superiores de metal noble son posibles pero antieconómicas debido a la posible pérdida de metal noble, ya 10 que de todas maneras no se presenta ya ningún ulterior incremento en el rendimiento de uretano.

En los co-catalizadores bb) se trata de cualquier compuesto de los elementos del tercero a quinto grupo principal y primero a octavo grupo secundario del sistema periódico, 15 que sea capaz, tanto como compuesto y como elemento, de realizar reacciones Redox bajo las condiciones de reacción y que sea diferente al componente de ba). Los compuestos son preferentemente los cloruros, óxicloruros, óxidos y/o hidróxidos de los elementos mencionados, donde en el caso de emplearse los correspondientes óxidos ó bien hidróxidos, preferentemente, se 20 pueden emplear simultáneamente determinados cloruros de efecto activador.

Co-catalizadores adecuados son, por ejemplo: cloruro de cobre (II), cloruro de talio (III), cloruro de estaño (II), cloruro de estaño (IV), cloruro de arsénio (III), cloruro 25 de bismuto (III), cloruro de vanadio (III), cloruro de cromo (III), cloruro de molibdeno (IV), cloruro de tungsteno (V), cloruro de tungsteno (VI), cloruro de manganeso (II), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), oxiclورو de hierro, cloruro de cobalto (II), óxido de cobre (II), 30

hidróxido de cobre (II), hidróxido de talio (I), óxido de estaño (II), hidróxido de estaño (II), pentóxido de vanadio, trióxido de molibdeno, trióxido de tungsteno, dióxido de manganeso, óxido de hierro (II), hidróxido de hierro (II),  
5 hidróxido de hierro (III), óxidos del hierro (III), tales como por ejemplo  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oxihidratos de hierro (III), tales como por ejemplo  $\alpha$ -FeO-OH,  $\beta$ -FeO-OH,  $\gamma$ -FeO-OH y espinel de hierro Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

10 Co-catalizadores especialmente preferentes son el cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), oxiclорuro de hierro, así como los óxidos e hidratos de óxido del hierro trivalente.

15 En el caso de emplear los óxidos o bien hidróxidos frecuentemente totalmente inertes bajo las condiciones de reacción, mencionados como ejemplo, es necesario emplear simultáneamente cloruros activadores. Se trata aquí de compuestos aniónicos que contienen cloro ligado en forma de cloruro, que son capaces de reaccionar bajo las condiciones de  
20 reacción con los óxidos ó bien hidróxidos mencionados como ejemplo bajo su transformación, como mínimo parcial, en los correspondientes cloruros ó bien oxiclорuros. Cloruros activantes adecuados son, por ejemplo, los hidrocлорuros de las aminas terciarias del peso molecular entre 59 hasta 300, los hidrocлорuros de las aminas primarias empleadas en el  
25 procedimiento de la presente invención, cloruro de hidrógeno, cloruro de hierro (II) o los complejos del cloruro de hierro (II). Cloruros activantes especialmente bien adecuados son el hidrocлорuro de piridina, hidrocлорuro de anilina, el hidrocлорuro del 2,4-diaminotolueno, cloruro de hidrógeno,  
30 cloruro de hierro (II) ó los complejos del cloruro de hierro

(II). Co-catalizadores bb) especialmente valiosos son las combinaciones de los cloruros activantes especialmente preferentes mencionados en último lugar con los óxidos e hidratos de óxido del hierro trivalente.

5 Los co-catalizadores, inclusive los cloruros activantes, se emplean en el procedimiento de la presente invención, por lo general, en concentraciones de un 0,1 hasta 20 % en peso, preferentemente un 1 hasta 5 % en peso, referido a la mezcla de reacción incluyendo el disolvente en caso dado.  
10 empleado simultáneamente. La proporción de los cloruros activantes se encuentra, siempre que estos sean necesarios, por lo general entre un 0,05 hasta 10, preferentemente un 0,1 hasta 2,5 % en peso.

15 La reacción según la presente invención se puede realizar en presencia ó bajo ausencia de un disolvente. En general sirve como disolvente el compuesto hidroxilo orgánico empleado preferentemente en exceso. Sin embargo también es posible el empleo simultáneo de disolventes inertes que pueden ascender hasta un 80 % en peso del preparado de reacción total.  
20 La cantidad del disolvente se deberá dimensionar, independientemente de si se trata del compuesto hidroxilo empleado en exceso ó de un disolvente inerte, de manera que el calor de reacción de la formación de uretano exotérmica se pueda evacuar sin una elevación impermisible de la temperatura. Por lo general se realiza, por lo tanto, el procedimiento de la  
25 presente invención empleando una concentración de compuestos amino de un 5 - 50 % en peso, preferentemente un 5 - 20 % en peso y al emplear compuestos nitroorgánicos como agentes de oxidación utilizando una concentración de compuestos nitro de  
30 un 1 hasta 20 % en peso, preferentemente de un 5 hasta 10 % en

peso, referido a la mezcla de reacción total, incluyendo el disolvente.

Disolventes adecuados son los disolventes inertes con respecto a los componentes de reacción y al sistema catalizador, tales como por ejemplo los hidrocarburos aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos, que, en caso dado, pueden estar sustituidos por halógeno, tales como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, cloronaftaleno, ciclohexano, metilciclohexano, clorociclohexano, cloruro metilénico, tetraclorocarbono, tetracloroetano, tricloro-trifluorato y compuestos similares.

La temperatura de reacción se encuentra, por lo general entre 100 y unos 300°C, especialmente entre 130°C y 250°C y, con especial ventaja en la zona de 140°C hasta 220°C.

La presión estará dimensionada de manera que siempre quede garantizada la presencia de una fase líquida y se encuentra por lo general en la zona de 5 hasta 500 bar, con especial ventaja en la zona de 30 hasta 300 bar a la temperatura de reacción. Según la amina primaria o bien compuesto hidroxilado empleado y, en caso dado, compuestos nitroorgánicos, asciende el tiempo de reacción necesario para una transformación cuantitativa entre pocos minutos y varias horas.

La oxicarbonilización de las aminas primarias con los compuestos hidroxilados, monóxido de carbono y el agente de condensación a uretanos se puede realizar en forma discontinua o continua.

La reacción discontinua se puede efectuar en autoclave de alta presión con reducidas cantidades de metal noble homogéneamente disuelto y un exceso suficiente de catalizador, en caso dado en presencia de un cloruro activante. Los com-

puestos insolubles en el medio de reacción, tales como por ejemplo los óxidos de hierro ó bien oxihidratos de hierro se pueden agregar en forma de un polvo fino, los aditivos activantes en forma de una solución alcohólica homogénea. La distribución de los componentes del co-catalizador en exceso no disueltos se puede realizar mediante fuerte agitación ó rebombado de la mezcla de reacción. El calor de reacción exotérmico se puede evacuar mediante grupos refrigeradores montados en el interior ó, en el caso del rebombado, también a través de un intercambiador de calor externo. La elaboración y el reciclado del catalizador se puede efectuar según la solubilidad del uretano producido en la mezcla de reacción de distintas formas. En los uretanos de fácil solubilidad se puede separar, por ejemplo, una vez terminada la reacción, la cantidad principal de la mezcla de co-catalizador de difícil solubilidad, a temperaturas más bajas, junto con la mayor parte del paladio absorbido y de la sal amónica orgánica del producto de reacción, por ejemplo, por filtración o centrifugación y reciclar a una nueva reacción de aminas primarias, compuestos hidroxilo, monóxido de carbono y agente de oxidación. La mezcla de reacción líquida se puede separar en la forma usual, por ejemplo, por destilación fraccionada, en disolvente, en los uretanos puros y, en caso dado, en pequeñas cantidades de productos secundarios, efectuándose esta separación en forma discontinua o continua. En el residuo de destilación están contenidas pequeñas cantidades de los componentes de co-catalizador disueltos en la mezcla de reacción y/o huellas de metal noble y/o compuestos de metal noble que se pueden reciclar de nuevo a la reacción.

En el caso de uretanos de difícil solubilidad en el

disolvente ó bien en el compuesto hidroxil en exceso se puede efectuar la elaboración de la mezcla de reacción en forma distinta. Por ejemplo, después de densificar bajo presión y alta temperatura, en la cual aún están disueltos los uretanos pero sin embargo el sistema catalizador metal noble/mezcla de co-catalizador ampliamente precipitado, se separa por filtración o por centrifugación la cantidad principal de catalizador y después, reduciendo la temperatura, se cristaliza el uretano de difícil solubilidad, en caso dado junto con reducidas cantidades de productos secundarios de difícil solubilidad y el catalizador restante. La lejía madre que además del disolvente ó bien el compuesto hidroxil orgánico empleado en exceso como disolvente, aún contiene reducidas cantidades de productos secundarios, uretano disuelto y, en caso dado, componentes de co-catalizador disueltos se puede reciclar directamente ó después de retirar los productos secundarios de bajo punto de ebullición, por ejemplo, por destilación, a la oxicarbonilización de las aminas primarias con los compuestos hidroxil, monóxido de carbono y el agente de oxidación, completándose la cantidad correspondiente a la reacción anterior de amina primaria, compuesto hidroxil y, en caso dado, compuesto nitro como agente de oxidación. Los productos secundarios de punto de ebullición más alto, que no se pueden retirar por cristalización se pueden eliminar mediante elaboración destilativa de una parte alícuota de la lejía madre como residuo de destilación en forma continua del flujo de reciclado. El uretano en bruto precipitado se puede rescribir de un disolvente que disuelva el uretano a temperaturas más elevadas, pero que no disuelva los productos secundarios y los restos de catalizador, tales como por ejemplo isooctano, benceno,

tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno. Los residuos insolubles a temperatura más elevada se pueden transformar por oxidación en óxidos insolubles, tales como por ejemplo óxidos de hierro, y un gas de salida resultante de las impurezas orgánicas, que se compone esencialmente de dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno y, en caso dado, impurezas orgánicas fácilmente volátiles. El gas de salida se puede evacuar según la composición, directamente a la atmósfera ó alimentarle adicionalmente a una combustión catalítica ulterior donde se retiran oxidativamente las restantes impurezas. El compuesto oxidico obtenido del residuo, que en caso dado puede contener aún reducidas cantidades de metal noble y/o del compuesto de metal noble, se retorna de nuevo a la oxicarbonilización.

El gas de reacción obtenido en la oxicarbonilización, que puede contener monóxido de carbono sin reaccionar, componentes orgánicos de bajo punto de ebullición, reducidas cantidades de dióxido de carbono y, al emplear oxígeno molecular como agente de oxidación, también reducidas cantidades de oxígeno sin reaccionar, así como el gas inerte introducido adicionalmente, tal como por ejemplo nitrógeno, se lleva, por ejemplo, después de separar los productos secundarios orgánicos de bajo punto de ebullición y en caso dado de dióxido de carbono, de nuevo a presión de reacción y se retorna a la reacción completando las partes consumidas de monóxido de carbono y, en caso dado, oxígeno molecular.

La reacción continua se puede realizar en una cascada de calderas, en un reactor de haces de tubos, en reactores de serpentín conectados uno detrás del otro, en una serie de tubos de reacción adiabáticos conectados consecutivamente

5 ó en una columna de burbuja. La evacuación del calor se efectúa, por ejemplo, bien internamente mediante grupos de refrigeración incorporados, externamente a través de un intercambiador de calor de haces de tubos o adiabáticamente a través de la capacidad térmica de la mezcla de reacción con ulterior enfriamiento en grupos de refrigeración externos.

La ulterior elaboración se puede efectuar como arriba descrito, empleándose un modo de trabajo tanto continuo como también discontinuo.

10 En el caso del empleo preferente de los productos del procedimiento de la presente invención como productos intermedios para la obtención de los correspondientes isocianatos resulta frecuentemente innecesaria su obtención en forma pura. Para la ulterior elaboración puede más bien ser suficiente emplear en la ulterior elaboración los productos en  
15 bruto que se obtienen después de separar el catalizador por filtración y, en caso dado, por destilación el disolvente.

El procedimiento se ilustra mediante los siguientes ejemplos sin por ello limitar la invención a las condiciones  
20 indicadas en los ejemplos.

#### Ejemplo 1

25 En un autoclave de acero inoxidable de 0,7 litros de capacidad se introducen 250 g (270 cc) de una mezcla de la siguiente composición:  $2 \cdot 10^{-3}$  % en peso de cloruro de paladio, 4 % en peso de oxiclорuro de hierro, 5 % en peso de anilina y 91 % en peso de etanol. A temperatura ambiente se introducen entonces a presión 100 bar de monóxido de carbono y 25 bar de aire, se calienta a 150°C y se deja reaccionar durante 2 horas a esta temperatura. Después de enfriar a tem-

peratura ambiente se destensa y la fase líquida así como la fase gaseosa se analizan por cromatografía de gas. Se calcula una transformación de anilina de un 77 % así como las siguientes selectividades de feniluretano: 90 %, referido a la anilina, 95 %, referido al etanol y un 78 %, referido al monóxido de carbono, calculándose la selectividad del monóxido de carbono aquí y en los ejemplos siguientes según la estequiometría de 1 mol de CO por 1 grupo uretano.

Ejemplo 2

Se trabaja como en el ejemplo 1 pero en lugar de cloruro de paladio se emplea cloruro de rodio. Después de un periodo de reacción de 2 horas a 180°C se ha transformado un 50 % de la anilina. El feniluretano se obtiene en una selectividad de un 60 %, referido a la anilina y de un 90 %, referido al etanol.

Ejemplo 3

Se trabaja esencialmente como en el ejemplo 1, pero como co-catalizador se emplea una mezcla de un 4 % en peso de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1 % en peso de FeCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O. Después de un periodo de reacción de 1 hora se han transformado a 180°C un 60 % de la anilina. Las selectividades de uretano ascendieron a un 75 %, referido a la anilina, a un 94 %, referido al etanol y a un 88 %, referido al monóxido de carbono.

Ejemplo 4

A 250 g (270 cc) de una mezcla de  $2 \cdot 10^{-3}$  % en peso de cloruro de paladio, un 2,8 % en peso de MnO<sub>2</sub>, 1,9 % en peso de HCl (anhidro) y 5 % en peso de anilina en etanol se agregan

5 en un autoclave de 0,7 litros de capacidad a 20°C 100 bar de monóxido de carbono y 25 bar de aire, se calienta rápidamente a 180°C y se deja durante 1 hora a esta temperatura. Después se enfría a 40°C, se destensa y nuevamente se hace reaccionar con la misma cantidad de monóxido de carbono y aire a 180°C durante 1 hora. Se obtiene una transformación de anilina de un 78 % y unas selectividades de feniluretano de un 71 %, referido a la anilina, de un 99 % referido al etanol y de un 76 %, referido al monóxido de carbono.

10 Ejemplo 5

15 En un autoclave de acero inoxidable de 0,7 litros de capacidad se introducen 250 g de una mezcla de  $2 \cdot 10^{-3}$  % en peso de cloruro de paladio, 4 % en peso de oxiclورو de hierro y 20 % en peso de una mezcla de anilina y nitrobenceno en etanol en una proporción molar entre anilina y nitrobenceno de 2:1 y a temperatura ambiente se introducen a presión 20 120 bar de monóxido de carbono. Se calienta rápidamente a 160°C y a estas temperaturas se dejan durante 2 horas. Después de enfriar y destensar dió el análisis por cromatografía de gas los siguientes resultados: la anilina se había transformado cuantitativamente en un 85 % a nitrobenceno. Las selectividades de feniluretano ascendieron a un 96 %, referido a la anilina y nitrobenceno, a un 99,3 %, referido al etanol y a un 77 %, referido al monóxido de carbono.

25 Ejemplo 6

El ensayo del ejemplo 5 se repitió con las siguientes variantes: en lugar de etanol se empleó metanol y la duración de la reacción ascendió a 5 horas. La transformación

de anilina se calculó en un 97 %, la transformación en nitrobenzeno en un 92 %. Se obtiene un 85 % de N-fenil-metiluretano, referido a la anilina y nitrobenzeno reaccionado, y a un 93 % referido al monóxido de carbono reaccionado.

5 Ejemplo 7 hasta 14

En la tabla a continuación se mencionan las oxycarbonizaciones de anilina con nitrobenzeno en etanol con distintos co-catalizadores.

Condiciones generales:

10	$\text{PdCl}_2$	$2 \cdot 10^{-3}$ % en peso
	concentración de anilina + nitrobenzeno en etanol	} 20 % en peso
15	Proporción molar anilina:nitrobenzeno	
	Temperatura °C	180
	Presión bar	120 a 20°C
	Tiempo de reacción h	1

Resultados:

Ejemplo nº	Co-catalizados (% en peso)	% de conversión	
		Anilina	Nitrobenzeno
7	$\text{CuCl}_2(3,3) + \text{V}_2\text{O}_5(2)$	75	100
8	$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} (2)$	80	100
9	$\text{FeCl}_3 (4)$	90	100
10	$\text{FeCl}_3 (2)$	85	93
11	$\mathcal{L}\text{-Fe}_2\text{O}_3(2) + \text{FeCl}_2$ $4 \text{H}_2\text{O} (0.6)$	80	100

Resultados: (continuación)

Ejemplo nº	Co-catalizados (% en peso)	% de conversión	
		Anilina	Nitrobenceno
12	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.8) + Anilina . HCl (3.6)	90	100
13	VCl <sub>3</sub> (2)	76	100
14	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (2.8) + Anilina . HCl (3.6)	80	100

Ejemplo nº	% de selectividad del feniluretano basado a:		
	Anilina + Nitroben- ceno	Etanol	CO
7	85	95	95
8	95	98	90
9	90	95	80
10	100	98	90
11	96	99	90
12	90	99	85
13	95	90	85
14	98	--	85

Ejemplo 15

5 A 250 g de una mezcla de  $2 \cdot 10^{-3}$  % en peso de cloruro de paladio, 3,7 % en peso de oxiclорuro de hierro, 7,4 % en peso de anilina y 3,0 % en peso de 2,4-dinitrotolueno en etanol se introducen a temperatura ambiente en un autoclave de 0,7 litros de capacidad, monóxido de carbono a una presión de 120 bar y se hace reaccionar durante 2 horas a 180°C. La anilina se transforma en un 90 %. Se calcula una selectividad de feniluretano de un 93 %, referido a la anilina.

10 Ejemplo 16

15 A 250 g de una mezcla de  $2 \cdot 10^{-3}$  % en peso de cloruro de paladio, 2,7 % en peso de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,8 % en peso de FeCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, 4,5 % en peso de 2,4-diaminotolueno y 6,5 % en peso de 2,4-dinitrotolueno en etanol se introducen a temperatura ambiente en un autoclave de 0,7 litros de capacidad, 120 bar de monóxido de carbono y se hace reaccionar durante 2 horas a 180°C. Tanto el 2,4-diaminotolueno como también el 2,4-dinitrotolueno reaccionan cuantitativamente. Se obtienen las siguientes selectividades referidas a la suma de diamina + 20 compuestos dinitro: 75 % de bisuretano del 2,4-diisocianatotolueno, 15 %, de mezcla de monouretano, 7 % de nitroaminotoluenos.

Ejemplo 17

25 Este ejemplo ilustra la eficacia catalítica de los compuestos de rodio en la oxicarbonilización de las aminas primarias con compuestos nitro. Se presentan 250 g de una mezcla de reacción de la siguiente composición:  $2,7 \cdot 10^{-3}$  % en peso de tricloruro de rodio, 3,7 % en peso de oxiclорuro

de hierro, 11,6 % de anilina y 7,67 % en peso de nitrobenzeno. A temperatura ambiente se introducen en un autoclave de 0,7 litros de capacidad 120 bar de monóxido de carbono y después se deja reaccionar durante 1 hora a 180°C. Se transforman un 59 % de la anilina y un 60 % del nitrobenzeno. El rendimiento en feniluretano, referido a la suma de anilina + nitrobenzeno reaccionados se calcula de los análisis por cromatografía de gas en un 85 moles-%.

5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

10

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de uretanos por reacción de aminas primarias con monóxido de carbono y compuestos orgánicos conteniendo como mínimo un grupo hidroxilo, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de.

5

a) oxígeno molecular y/o compuestos nitroorgánicos como agentes de oxidación, y

b) de un sistema catalizador que se compone de

10

ba) un metal noble y/o un compuesto de metal noble del octavo grupo secundario del sistema periódico de los elementos y

bb) un compuesto capacitado para reacciones redox bajo las condiciones de reacción, de elementos del tercero hasta quinto grupo principal y/o del primero hasta octavo grupo secundario del sistema periódico de los elementos.

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto nitroorgánico se emplea un compuesto nitro constitucionalmente correspondiente a la amina primaria empleada..

20

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque como componente catalizador ba) se emplea paladio, rodio, compuestos de paladio y/o compuestos de rodio.

25

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como componente catalizador bb) se em-

plean oxiclорuros de los elementos del tercero hasta quinto grupo principal ó del primero hasta octavo grupo secundario del sistema periódico capacitados para reacciones Redox bajo las condiciones de reacción.

5                   5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como componente catalizador bb) se emplean (i) óxidos y/o hidróxidos de los elementos del tercero hasta quinto grupo principal o del primero hasta octavo grupo secundario del sistema periódico, adecuados para reacciones redox bajo las condiciones de reacción, en combinación con (ii) compuestos conteniendo cloro aniónicamente ligado como cloruro, que son adecuados bajo las condiciones de reacción para la activación de los óxidos ó bién de los hidróxidos bajo formación de cloruro.

10

15                   6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como componente catalizador bb) se emplea oxiclорuro de hierro.

20                   7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque como amina primaria se emplea una amina aromática que lleve uno o dos grupos aminos primarios.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque como compuesto orgánico conteniendo grupos hidroxilo se emplea un alcohol monovalente, primario, alifático, con 1 hasta 6 átomos de carbono.

25                   9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta

8, caracterizado porque la reacción se efectúa en el margen de temperaturas entre 100 y 300°C y a una presión entre 5 y 500 bar.

5

10.- Procedimiento para la obtención de uretanos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 FEB. 1980

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GONZALEZ ~~Director de Investigación~~  
p. p. Firmado: J. Suarez Niza

