

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.

PATENTE DE INVENCION

(19) ES (21) (22)	NUMERO 489082	(10) A1
	FECHA DE PRESENTACION 29 FEB. 1980	

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 29 08 252.8	(32) FECHA 2 de Marzo de 1979	(33) PAIS República Federal Alemana
---	--------------------------------------	---

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

(34)	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 Crolig, Dr. Cristian Rasp.
------	---

(73)	TITULAR (ES)
------	--------------

(74)	REPRESENTANTE D. José Miguel Gómez Acebo y Pombo.
------	--

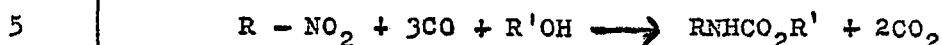
La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de uretanos de úreas N,N'-disustituidas y compuestos orgánicos que llevan como mínimo un grupo hidroxilo.

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 donde se puedan prescindir del empleo del fosgeno. Una vía de síntesis de éstas consiste en la reacción de compuestos 10 nitroorgánicos con monóxido de carbono y compuestos hidroxilo orgánicos a los correspondientes uretanos y su disociación a continuación a isocianato y compuestos conteniendo grupos hidroxilo, siendo posible, antes de la disociación, también 15 una modificación del uretano obtenido como producto intermedio. Así es posible, por ejemplo, hacer reaccionar el poliuretano, que se obtiene de nitrobenzono, monóxido de carbono y etanol, primeramente con formaldehído 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)

6 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:

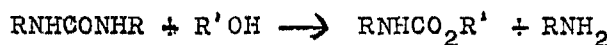


La ecuación de reacción general es la siguiente:



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 la literatura de patentes (patente US 2 409 712) se conoce asimismo el hacer reaccionar N,N' -dialquilúreas ó N,N' -diarilúreas con alcoholes a un uretano y a una amina:



Trabajando de esta manera se traslada, sin embargo,

solo la mitad de los grupos alquilo ó arilo, contenidos en la úrea, al uretano, mientras la otra mitad se hace reaccionar a la amina libre.

5 Se ha descubierto ahora que las úreas N,N'-disustituidas se pueden hacer reaccionar con compuestos orgánicos conteniendo como mínimo un grupo hidroxilo para obtener uretanos sin que se disocie amina libre, es decir, duplicando virtualmente el rendimiento, calculado sobre la úrea N,N'-disustituida si las úreas junto con los compuestos orgánicos conteniendo como mínimo un grupo hidroxilo se someten a una oxidación con monóxido de carbono bajo las condiciones de reacción explicadas a continuación con más detalle.

10 El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de uretanos por reacción de úreas N,N'-disustituidas con compuestos orgánicos conteniendo como mínimo un grupo hidroxilo, caracterizado porque estos compuestos de partida se someten con monóxido de carbono a una oxidación en presencia de

- 20 a) oxígeno molecular y/o compuestos nitro orgánicos como agente de oxidación y
- b) de un sistema catalizador compuesto de
- ba) de un metal noble y/o de un compuesto de metal noble del octavo grupo secundario del sistema periódico de los elementos y
- 25 bb) de un compuesto distinto a los compuestos ba), capacitado bajo las condiciones de reacción a reacciones Redox, de los elementos del tercero hasta quinto grupo principal y/o del primero hasta octavo grupo secundario del sistema periódico de los elementos.

Las úreas N,N'-disustituidas, usadas como productos de partida para el procedimiento de la presente invención pueden ser cualquier úreas de este tipo que estan sustituidas por un grupo orgánico. Pueden contener asimismo grupos nitro en cuyo caso la adición de otros compuestos nitro puede ser omitida, y tienen generalmente un peso molecular de 88 hasta 500, preferentemente de 212 hasta 330. Los productos de partida comprenden asimismo cualquier compuesto orgánico conteniendo como mínimo un grupo hidroxilo, por ejemplo, compuestos mono o polihidroxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, sustituidos, teniendo por lo general un peso molecular de 32 hasta 300, preferentemente de 32 hasta 102.

Los sustituyentes orgánicos de las úreas N,N'-disustituidas pueden ser iguales ó diferentes; se pueden tratar de restos alifáticos, cicloalifáticos ó aromáticos, tales como, por ejemplo, metilo, etilo, etileno, propilo, isopropilo, 1,2-propileno, 1,3-propileno, butilo, isobutilo, sec.-butilo, terc.-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, decilo, dodecilo, cetilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, p-tolilo, m-tolilo, o-clorofenilo, p-clorofenilo, m-clorofenilo, o-aminofenilo, p-aminofenilo, m-aminofenilo, o-nitrofenilo, p-nitrofenilo, m-nitrofenilo, 3-amino-2-metilfenilo, 3-amino-4-metilfenilo, 5-amino-2-metilfenilo, 3-nitro-2-metilfenilo, 3-nitro-4-metilfenilo, 5-nitro-2-metilfenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 6-amino-1-naftilo, 6-nitro-1-naftilo y similares.

Tienen preferencia las úreas N,N'-disustituidas con restos aromáticos, tales como, por ejemplo, las siguientes N,N'-diarilúreas: N,N'-difenilúrea, N,N'-di-(p-tolil)-úrea, N,N'-di-(o-tolil)-úrea, N,N'-di-(o-aminofenil)-úrea, N,N'-di-(p-aminofenil)-úrea, N,N'-di-(o-nitrofenil)-úrea, N,N'-di-(p-

nitrofenil)-úrea, N,N'-di-(3-amino-2-metilfenil)-úrea, N,N'-
di-(3-amino-4-metilfenil)-úrea, N,N'-di-(5-amino-2-metilfenil)-
úrea, N,N'-di-(3-nitro-4-metilfenil)-úrea, N,N'-di-(5-nitro-2-
5 metilfenil)-úrea, N,N'-di-(3-nitro-2-metilfenil)-úrea, N-(3-
amino-2-metilfenil)-N'-(3-nitro-2-metilfenil)-úrea, N-(3-amino-
4-metilfenil)-N'-(3-nitro-4-metilfenil)-úrea, N-(5-amino-2-
metilfenilo)-N'-(5-nitro-2-metilfenil)-úrea, N-(3-amino-2-
metilfenil)-N'-(5-amino-2-metilfenil)-úrea, N-(3-amino-2-me-
tilfenil)-N'-(3-amino-4-metilfenil)-úrea, N-(3-amino-4-metil-
10 fenil)-N'-(5-amino-2-metilfenil)-úrea, N-(3-nitro-2-metilfe-
nil)-N'-(5-amino-2-metilfenil)-úrea, N-(3-nitro-2-metilfenil)-
N'-(3-nitro-4-metilfenil)-úrea ó N-(3-nitro-4-metilfenil)-N'-
(5-nitro-2-metilfenil)-úrea. Especialmente preferentes son la
N,N'-difenilúrea, N,N'-di-(p-tolil)-úrea, N,N'-di-(o-tolil)-
15 úrea, N,N'-di-(3-amino-2-metilfenil)-úrea, N,N'-di-(3-amino-
4-metilfenil)-úrea, y N,N'-di-(5-amino-2-metilfenil)-úrea, ó
también las correspondientes diarilúreas asimétricas N,N'-di-
sustituidas, sustituidas por amino y metilo en los anillos
aromáticos, ó bién las mezclas arbitrarias de estos compuestos.

20 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,
25 aquellos del peso molecular entre 32 y 300. En estos alcoho-
les se puede tratar de alcanoles ó alquenoles lineales o ra-
mificados, mono- ó polivalentes arbitrarios, de cicloalcano-
les, cicloalquenoles ó alcoholes aralquílicos arbitrarios
mono- ó polivalentes. También son adecuados los alcoholes que
30 llevan sustituyentes inertes arbitrarios. Sustituyentes ade-

cuados 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 alquilfenoles superiores, pirocatequina, 4,4'-dihidroxi-difenilmetano, 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.

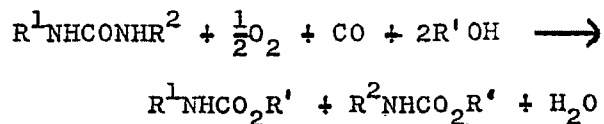
Los compuestos hidroxil orgánicos se emplean en la realización de la presente invención por lo general en tales cantidades de manera que por cada grupo uretano a formar estén presentes 1 hasta 100 grupos hidroxilo en la mezcla de reacción. Aquí se ha de tener en consideración que al emplear úreas sustituidas por amino ó bien al presentarse compuestos nitro en la mezcla de reacción los grupos amino y nitro asimismo se transforman en grupos uretano, de manera que por cada mol de úrea, así como por cada mol de grupos amino ó grupos nitro se precisa en cada caso un equivalente del grupo hidro-

xilo en la reacción estequiométrica.

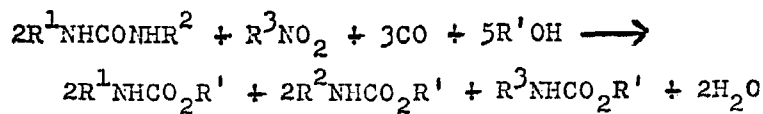
Como ulterior reactante se emplea en el procedimiento de la presente invención el monóxido de carbono. Este producto de partida se emplea, por lo general, en una cantidad que corresponde a 1 hasta 30 moles de monóxido de carbono por mol. de uretano a producir. Aquí se ha de tener en consideración que en la reacción estequiométrica por cada mol de úrea presente en la mezcla de reacción y por cada mol de grupos amino ó grupos nitro se precisan en cada caso 1 mol de monóxido de carbono.

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

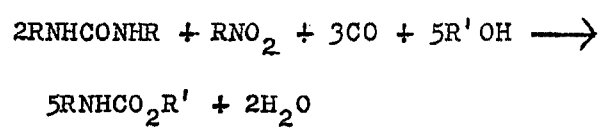
Como agentes de oxidación se puede emplear oxígeno molecular en forma pura o en forma de mezcla con un gas inerte, tal como nitrógeno ó dióxido de carbono, especialmente en forma de aire. En presencia de oxígeno molecular se desarrolla la oxicarbonilización, por ejemplo, según la siguiente ecuación de reacción (R^1 diferente de R^2 ó preferentemente $R^1 = R^2$):



Agentes de oxidación preferentes son los compuestos nitro orgánicos. Se pueden emplear lo más distintos compuestos nitro reaccionando estos bajo las condiciones de la oxicarbonilización asimismo a uretanos, por ejemplo, según la siguiente ecuación de reacción:



5 Con especial preferencia se realiza de las N,N'-
diarilúreas simétricas en presencia de un compuesto nitro aro-
mático cuyo resto arilo corresponde a los restos arilo de la
úrea. Aquí se efectúa la oxicarbonilización según la siguien-
te ecuación bajo formación de un único uretano:



10 En el interes de un rendimiento los más óptimo posi-
ble se dimensionaran, al emplear compuestos nitro orgánicos
como único agente de oxidación, las cantidades del compuesto
úrea y del compuesto nitro preferentemente de manera que en
la mezcla de reacción por cada mol de grupos nitro correspon-
dan 2 moles de úrea. Al emplear úreas sustituidas por amina
se debera prestar sin embargo atención a que para la transfor-
15 mación de los grupos amino en grupos uretano por cada mol de
grupos amino se precisa adicionalmente de medio mol de grupos
nitro. Naturalmente se puede prescindir, al emplear úreas sus-
tituidas por nitro, a la adición de un ulterior agente de
oxidación en caso de que los grupos nitro existentes sean es-
20 toquiométricamente suficientes para la reacción a uretano.

Al emplear oxígeno molecular como único agente de
oxidación se cuidará, en interes de un rendimiento lo más
óptimo posible, de que conforme a la ecuación de reacción de
arriba por cada mol de úrea este disponible como mínimo medio
25 mol de oxígeno y, al estar presentes grupos amino, por cada
mol de grupos amino asimismo como mínimo medio mol de oxígeno.
Son posibles cantidades en exceso de oxígeno, cantidades en
defecto de oxígeno conducirían a pérdidas en rendimiento. Pre-

ferentemente se agrega un gas inerte, tal como nitrógeno ó dióxido de carbono dimensionandose las cantidades de manera que la reacción se pueda realizar fuera del margen de explosión de las mezclas de oxígeno-óxido de carbono, ó bién de las mezclas de oxígeno-alcohol. Sin la adición de gas inerte se realizara la adición de oxígeno de 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 de mezclas de aire-nitrógeno.

Naturalmente se pueden emplear también oxígeno y compuesto nitro simultaneamente como agente de oxidación. En un caso de estos, naturalmente, también es posible el empleo de los compuestos nitro en cantidades inferiores a las estequiométricas. Los agentes de oxidación se pueden agregar naturalmente también en exceso, de manera que al emplear compuestos nitro se puede decir en general que los compuestos nitro se emplean por lo general en tales cantidades de manera que la proporción molar entre úrea y grupos nitro se encuentre entre 1:1 y 4:1, especialmente entre 1,5:1 y 2,5:1 y, con muy especial preferencia, entre 1,8:1 y 2,2:1.

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.

Por ejemplo se pueden emplear los siguientes compuestos nitroaromáticos: nitrobenceno, o-dinitrobenceno, m-dinitrobenceno, p-dinitrobenceno, o-cloro-nitrobenceno, m-cloro-nitrobenceno, o-cloro-nitrobenceno, o-nitrotolueno,

m-nitrotolueno, p-nitrotolueno, o-amino-nitrobenceno, m-amino-nitrobenceno, p-amino-nitrobenceno, 2-amino-3-nitrotolueno, 3-amino-2-nitrotolueno, 2-amino-4-nitrotolueno, 4-amino-2-nitrotolueno, 2-amino-5-nitrotolueno, 2-amino-6-nitrotolueno, 5-amino-2-nitrotolueno, 3-amino-4-nitrotolueno, 4-amino-3-nitrotolueno, 3-amino-4-nitrotolueno, 3-amino-5-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.

Como compuestos nitrocicloalifáticos sean mencionados: nitrociclobutano, nitrociclopentano, nitrociclohexano, 1,2-dinitrociclohexano, 1,3-dinitrociclohexano, 1,4-dinitrociclohexano, bis-(nitrociclohexil)-metanos.

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, ω-nitrocarboxilnitrilos.

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.

5

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.

10

En el componente catalizador ba) se trata 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. Metales nobles adecuados son Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, 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 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 que de todas maneras no se presenta ya ningún ulterior incre-

15

20

25

30

mento en el rendimiento del uretano.

5 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, que sea capaz, tanto como compuesto y como elemento, de realizar reacciones Redox bajo las condiciones de reacción y que sea diferente de los compuestos ba). Los compuestos son preferentemente los cloruros, oxiclорuros, óxidos y/o hidróxidos de los elementos mencionados, donde en el caso de emplearse los correspondientes óxidos ó bién hidróxidos, preferentemente se pueden emplear simultáneamente determinados cloruros de efecto activador.

10

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 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), oxiclорuro de hierro, cloruro de cobalto (II), óxido de cobre (II), 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), hidróxido de hierro (III), óxidos del hierro (III), tales como por ejemplo α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, oxihidratos de hierro (III), tales como por ejemplo α -FeO-OH, β -FeO-OH, γ -FeO-OH y espinel de hierro Fe₃O₄.

15

20

25

Co-catalizadores especialmente preferentes son el cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), oxiclорuro

30

de hierro, así como los óxidos e hidratos de óxido del hierro trivalente.

5 En el caso de emplear los óxidos o bién hidróxidos frecuentemente totalmente inertes bajo las condiciones de reacción, mencionados como ejemplo, es necesario emplear si-
multaneamente cloruros activadores. Se trata aquí de com-
puestos aniónicos que contienen cloro ligado en forma de clo-
10 ruro, que son capaces de reaccionar bajo las condiciones de reacción con los óxidos ó bién hidróxidos mencionados como ejemplo bajo su transformación, como mínimo parcial, en los correspondientes cloruros ó bién oxiclорuros. Cloruros acti-
vantes adecuados son, por ejemplo, los hidrocлорuros de las
15 aminas terciarias del peso molecular entre 59 hasta 300, los hidrocлорuros de las aminas primarias cuyos sustituyentes corresponden preferentemente a los sustituyentes de las úreas empleadas, por ejemplo, hidrocлорuro de anilina, al emplear difenilúrea, cloruro de hidrógeno, cloruro de hierro (II) o
los complejos del cloruro de hierro (II). Cloruros activantes especialmente bién adecuados son el hidrocлорuro de piridina,
20 hidrocлорuro de anilina, el hidrocлорuro del 2,4-diaminotolueno, cloruro de hidrógeno, 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
25 con los óxidos e hidratos de óxido del hierro trivalente.

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
30 la mezcla de reacción incluyendo el disolvente en caso dado

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.

5 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
10 ascender hasta un 80 % en peso del preparado de reacción total. La cantidad del disolvente se deberá dimensionar, independientemente de sí 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
15 evacuar sin una elevación impermisible de la temperatura. Por lo general se realiza, por lo tanto, el procedimiento de la 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
20 oxidación utilizando una concentración de compuestos nitro de un 1 hasta 20 % en peso, preferentemente de un 5 hasta 10 % en peso, referido a la mezcla de reacción total, incluyendo el disolvente.

25 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,
30 ciclohexano, metilciclohexano, clorociclohexano, cloruro me-

tilénico, tetraclorocarbano, tetracloroetano, tricloro-tri-fluoretano y compuestos similares.

5 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 y, en caso dado, compuestos nitroorgánico, asciende el tiempo de reacción necesario para una transformación cuantitativa entre pocos minutos y varias horas.

15 La reacción de las úreas con los compuestos hidroxilados, monóxido de carbono y los agentes de oxidación a uretanos se puede realizar en forma discontinua o continua.

20 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 compuestos 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 rebombeo 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 rebombeo, también a través de un intercambiador de calor externo. La elaboración

25

30

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 amínica 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 hidroxilo 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 solubi-

5 lidad y el catalizador restante. La lejía madre que además
del disolvente ó bién el compuesto hidroxí orgánico empleado
en exceso como disolvente, aún contiene reducidas cantidades
de productos secundarios, uretano disuelto y, en caso dado,
10 componentes de co-catalizador disueltos se puede reciclar di-
rectamente 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
hidroxí, monóxido de carbono y el agente de oxidación, com-
15 pletándose la cantidad correspondiente a la reacción anterior
de amina primaria, compuesto hidroxí y, en caso dado, compues-
to 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 desti-
20 lativa de una parte alicuota 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
25 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
30 óxidos de hierro, y un gas de salida resultante de las impu-
rezas orgánicas, que se compone esencialmente de dióxido de
carbono, oxígeno, nitrógeno y, en caso dado, impurezas orgá-
nicas fácilmente volátiles. El gas de salida se puede evacuar,
según la composición, directamente a la atmósfera ó alimentar-
le adicionalmente a una combustión catalítica ulterior donde
se retiran oxidativamente las restantes impurezas. El com-

puesto 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.

5 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
10 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
15 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
20 de tubos de reacción adiabáticos conectados consecutivamente 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
25 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.

30 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 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 indicadas en los ejemplos.

Ejemplo 1

En un autoclave de 0,7 litros de capacidad se introducen 250 g de una mezcla de reacción de la siguiente composición:

$2 \cdot 10^{-3}$ % en peso de cloruro de paladio, 3,5 % en peso de oxiclорuro de hierro, 18,5 % en peso de N,N'-difenilúrea y 77,8 % en peso de etanol. A temperatura ambiente se introducen a presión 100 bar de monóxido de carbono y 20 bar de aire y se deja reaccionar durante 1 hora a 180°C. El análisis por cromatografía de gas del producto de reacción líquido da una transformación del 98 % de la difenilúrea empleada y una selectividad de feniluretano de un 72 %, referido a la difenilúrea, ó bien de un 98 %, referido al etanol reaccionado.

Ejemplo 2

Se emplea el mismo preparado de reacción como en el ejemplo 1 pero se hace reaccionar, sin embargo, 2 veces cada una, con 100 bar de monóxido de carbono y 20 bar de aire, en cada caso durante 1 hora, es decir, el tiempo de reacción to-

tal a 180°C asciende a 2 horas. Se obtiene con un 99 % de transformación a difenilúrea selectividades de feniluretano de un 88 %, referido a la úrea y de un 98 %, referido al etanol.

5 Ejemplo 3

Se trabaja como en el ejemplo 1 pero como co-catalizador se emplea una mezcla de α -Fe₂O₃ (2,4 % en peso) e hidrocloreuro de anilina (3 % en peso). Con una transformación cuantitativa de difenilúrea se obtienen 80 moles-% de feniluretano, referido a la difenilúrea ó bien de 98 moles-%, referido al etanol reaccionado.

10

Ejemplos 4 hasta 8

En la tabla a continuación estan contenidos los resultados de las reacciones con distintos co-catalizadores a base de óxido y de cloruro activado. En cada caso se emplearon en un autoclave de 0,7 litros de capacidad 250 g de una mezcla de la siguiente composición:

15

1,7 · 10⁻³ % en peso de PdCl₂, 2,4 % en peso de óxido capacitado para la reacción Redox, 3 % en peso de hidrocloreuro de anilina y 13,5 % en peso de N,N'-difenilúrea, 81,1 % en peso de etanol. Se hace reaccionar en cada ensayo 3 veces, cada vez con 100 bar de CO y 20 bar de aire (empleado a temperatura ambiente) en cada caso durante 1 hora a 180°C (en total para cada ensayo 3 horas de reacción a 180°C). Se obtienen los resultados que figuran en la tabla a continuación.

20

25

Ejemplo nº	Oxido co-catalizador	% de transformación de difenilúrea	Selectividad del feniluretano	
			úrea	etanol
4	V ₂ O ₅	99	93	84,4
5	MnO ₂	100	90	99,3
6	MoO ₃	100	85	77
7	WO ₃	99	82,4	94,1
8	Sb ₂ O ₃	99,5	94	87,4

Ejemplo 9

10 En un autoclave de acero inoxidable de 0,7 litros de capacidad se introducen 250 g de un preparado de reacción de la siguiente composición:

15 $2 \cdot 10^{-3}$ % en peso de PdCl₂, 4 % en peso de oxiclورو de hierro, 20 % en peso de una mezcla de N,N'-difenilúrea y nitrobenzeno en proporción molar de difenilúrea/nitrobenzeno de 2:1, así como 76 % en peso de etanol. Se introduce entonces a presión y a temperatura ambiente 120 bar de monóxido de carbono y se deja reaccionar durante 1 hora a 160°C. El análisis por cromatografía de gas demuestra que la difenilúrea a

20 reaccionado cuantitativamente y se ha formado feniluretano en una selectividad de un 96 %, referido a la difenilúrea y al nitrobenzeno, ó bien de un 93 %, referido al etanol.

Ejemplos 10 hasta 14

25 Los ejemplos a continuación demuestran la influencia de otros metales nobles sobre la oxicarbonilización de la N,N'-difenilúrea (DPH) con nitrobenzeno (NB):

Condiciones:

	Co-catalizador:	3,7 % en peso de oxiclورو de hierro
	Difenilúrea:	14,93 % en peso
5	Nitrobenceno:	4,33 % en peso
	Proporción molar entre difenilúrea y nitrobenceno:	2 : 1
	Alcohol:	77 % en peso de etanol
10	Presión del monóxido de carbono:	120 bar a 20°C
15	Mezcla de reacción empleada:	270 g (en un autoclave de acero inoxidable de 0,7 litros de capacidad)

Resultados:

Ejemplo nº	Compuesto de metal noble (% en peso)	Temperatura C	Tiempo h	% de transformación	
				DPH	NB
10	RhCl ₃ (2,7 · 10 ⁻³)	150	2	89	100
11	RhCl ₃ (2,7 · 10 ⁻³)	180	1	99	100
12	IrCl ₃ (3,7 · 10 ⁻³)	180	1	99	100
13	PtCl ₄ (3,7 · 10 ⁻³)	180	2	99	100
14	RuCl ₃ (3,7 · 10 ⁻³)	180	2	99	100

Resultados: (continuación)

Ejemplo nº	% selectividad de feniluretano sobre DPH+NB etanol	
10	95	100
11	99	98
12	90	98
13	93	94
14	88	98

Ejemplos 15 hasta 22

Los ejemplos a continuación demuestran la influencia del co-catalizador sobre la oxycarbonilización de N,N'-difenilúrea (DPH) con nitrobenzono (NB).

5

Condiciones:

Metal noble: $1,8 \cdot 10^{-3}$ % en peso de PdCl₂
 DPH + NB: 20 % en peso (en etanol)
 Proporción molar $\frac{DPH}{NB}$ = 1,5 : 1
 Presión CO: 120 bar a 20°C
 Temperatura: 180°C
 Tiempo de reacción: 1 h
 Mezcla empleada: 270 g (en el autoclave de acero inoxidable de 0,7 litros de capacidad)

10

15

Resultados:

Ejemplo nº	Co-catalizador (% en peso)	Transformación %		% de selectividad de feniluretano sobre DPH + NB etanol		
		DPH	NB	DPH	NB	
20	15	FeOCl (3,7)	99	100	96	96
	16	FeCl ₃ (3,6)	99	100	90	90
	17	FeCl ₂ ·4H ₂ O (5,5)	99	100	82	97
	18	VCl ₃ (1,9)	99	100	92	94
	19	CuCl ₂ (1,9)+ CeCl ₃ (1,5)	98	37	70	97
25	20	d-Fe ₂ O ₃ (2,5)+ Anilina.HCl(3,3)	99	90	98	99,5
	21	V ₂ O ₅ (2,5)+Anilina.HCl (3,3)	99	100	93	100
30	22	MoO ₃ (2,5)+Anilina-HCl (3,3)	98	100	100	94

Ejemplo 23

En un autoclave de 0,7 litros de capacidad se introducen 250 g de la siguiente mezcla: $2 \cdot 10^{-3}$ % en peso de $PdCl_2$, 4 % en peso de $FeOCl$, 14,8 % en peso de una bisúrea de 2,4-diaminotolueno y 2-amino-4-nitrotolueno así como 81 % en peso de etanol. Los grupos nitro de la úrea empleada son los agentes de oxidación para la oxicarbonilización de la función úrea. Se introdujeron a presión 120 bar de CO a temperatura ambiente y se dejó reaccionar durante 2 horas a $180^{\circ}C$. La bisúrea reacciona cuantitativamente. Se forma el bisuretano del 2,4-diisocianatotolueno en una selectividad de 50 moles-% además de 10 moles-% de aminouretanos isómeros.

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.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de uretanos por reacción de úreas N,N'-disustituidas y compuestos orgánicos conteniendo como mínimo un grupo hidroxilo, caracterizado porque estos compuestos de partida se someten con monóxido de carbono a una oxicarbonilización en presencia de

a) oxígeno molecular y/o compuestos nitro orgánicos como agente de oxidación y

b) un sistema catalizador que se compone

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

bb) de un compuesto diferente a los compuestos ba), capaz para reacciones Redox bajo las condiciones de reacción, 15 de elementos del tercero hasta quinto grupo principal y/o del primero hasta octavo grupo secundario del sistema periódico de los elementos.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como úrea N,N'-disustituidas se emplean N,N'-diarilúreas simétricas y como compuesto nitro un compuesto nitro aromático cuyo resto arilo corresponda a los restos arilo de la úrea.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en lugar del empleo por separado de las úreas N,N'-disustituidas y compuestos nitro orgánicos se emplean N,N'-diarilúreas sustituidas por nitro.

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

5
5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como componente catalizador bb) se emplean 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.

10
6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, 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
15 (ii) compuestos conteniendo cloro aniómicamente 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..

20
7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como componente catalizador bb) se emplea oxiclорuro de hierro.

25
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.

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 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 FEB. 1980

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y ROMBO
p. p. Firmador J. Suarez Riba

