

287861



PATENTE DE INVENCION

CAS : 211 T.

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de metileno  
dianilinas".

==.==.==.==.==.==

*Solicitante:* SOCIETE TOULOUSAIN DE PRODUITS CHIMIQUES TOLOCHIMIE,  
entidad francesa, residente en 20 Rue de la Baume,  
PARIS, Francia.

==.==.==.==.==.==

Es sabido que las sales de aminas aromáticas, en particular las de la anilina, reaccionan con el formaldehído con eliminación de agua, para dar las sales correspondientes de las diaminas aromáticas que pertenecen al grupo del difenilmetano. Así pues, el clorhi-

5.

287861 - 9



- 2 -

drato de anilina se condensa con el formaldehído para dar el clorhidrato de metileno dianilina que, por neutralización, da lugar a la metileno dianilina. Se sabe también que es conveniente, desde el punto de vista

5. del rendimiento, efectuar la reacción, con un exceso de amina que llega hasta 10 moles por 1 mole de formaldehído.

- Debido al hecho de que las aminas se emplean en forma de sales, este procedimiento necesita la utilización de un ácido en proporción molecular con la amina utilizada, y luego la de una base en las mismas proporciones para liberar la amina restante y la metileno dianilina fabricada. En razón a las proporciones moleculares importantes de aminas empleadas, esto representa
10. un gasto bastante grande de ácido y de base.
- 15.

- Ahora bien, la Sociedad solicitante ha descubierto que se podía realizar convenientemente la condensación de la anilina y del formaldehído con un exceso de amina, a la vez que no se utiliza más que una reduci
20. da cantidad de ácido y obteniendo, sin embargo, rendimientos aceptables. Ha descubierto, la Sociedad solici
- tante, que se podían utilizar cantidades de ácido inferiores a las que son teóricamente necesarias para salificar la anilina puesta en reacción. La cantidad de
25. ácido puede ponerse así a un valor inferior o igual a un equivalente ácido por molécula de formaldehído utilizado. Debido a este hecho, el gasto de ácido y, por consiguiente, el gasto de base mineral empleado ul
- teriormente para liberar la metileno dianilina obtenida
30. son considerablemente reducidos.

287801



- 3 -

El procedimiento conserva su ventaja sea cual fuere el exceso de amina utilizada. Sin embargo, en la práctica, no se excederá de 6 moléculas de amina por 1 de formaldehído.

5. La Sociedad solicitante ha descubierto igualmente que, cuando, según el invento, el ácido solo se emplea en una proporción reducida con relación a la amina a condensar, un aumento de la temperatura de reacción permite aumentar la velocidad de formación de la metileno-  
10. 4.4'-dianilina con relación a los productos intermedios. Mientras que la temperatura no es un factor eficaz de la reacción cuando toda la anilina se neutraliza, se ha descubierto que, para las reducidas dosis de ácido utilizadas, se obtienen los mejores resultados trabajando  
15. entre 90 y 100°.

El procedimiento puede ejecutarse del modo siguiente:

- En un recipiente con agitación, se introduce amina y ácido en las proporciones deseadas. Se añade  
20. después el formaldehído en forma de una solución acuosa, por ejemplo, la solución del comercio a 30%, manteniendo, de preferencia, la temperatura a un valor comprendido entre 15 y 50°. Esta adición de formaldehído puede hacer  
25. se lentamente, pero es conveniente, para el rendimiento final, introducir el formaldehído en el tiempo más reducido posible. Después de añadido el formaldehído se pone la mezcla a 90-100° y se deja reaccionar, con agitación constante, durante una hora y media a 5 horas, siendo los tiempos más prolongados, los más favorables  
30. para el rendimiento.

287861



- 4 -

5. También se puede operar en contínuo, recibien-  
do un baño, en suministro contínuo el ácido, amina y  
formaldehido, mientras que el producto de reacción se  
elimina por desbordamiento. El volúmen del baño de reac-  
ción está calculado para que el tiempo medio de perma-  
nencia sea por lo menos 1 hora y media, en particular  
de 1 hora y media a 5 horas o más.

10. Los ácidos empleados en este procedimiento  
pueden ser orgánicos o minerales. Sin embargo, los me-  
jores resultados obtenidos, en las condiciones descri-  
tas anteriormente, lo han sido con ácidos fuertes tales  
como el ácido perclórico, el ácido sulfúrico y el ácido  
clorhídrico.

15. El procedimiento descrito puede aplicarse  
igualmente a las aminas aromáticas substituidas, de  
preferencia aquellas cuya posición para con relación  
al grupo  $\text{NH}_2$  es libre, por ejemplo, anilinas que con-  
tienen uno o varios grupos alquilos fijados sobre el  
núcleo bencénico. Asi pues, a partir de la o-toluidina,  
20. por el mismo procedimiento, se puede producir el dimetil-  
3.3' diamino-4.4' difenil metano. El procedimiento se  
aplica igualmente a las anilinas substituidas al nitró-  
geno por grupos alquilos, la N-metil anilina por ejemplo;  
el núcleo bencénico puede ser, del mismo modo, substi-  
tuido por unos grupos alcoxilos y por halógenos.  
25.

**EJEMPLO 1:**

a) A título de referencia, se describirá a con-  
tinuación una operación realizada con arreglo a la téc-  
nica conocida:

30. 259 ml de ácido clorhídrico 11,6 N (3 molé-

287861



- 5 -

- culas) se introducen, con agitación, en 280 g (3 moles) de anilina, en una atmósfera de nitrógeno, a 70-75°. Después de formación del clorhidrato, se añaden 50 g de formol a 30% (0,5 mole) a la velocidad de 70 g/h.
5. Después de la adición de formol, se prosigue la reacción durante 1 h 45 a 75°. Se "relargue" las aminas por neutralización en caliente al carbonato de sodio. La capa orgánica se lava y se decanta. La anilina en exceso se destila en un vacío de 20 mm de Hg. La metileno dianilina se separa de los productos pesados por destilación y se recoge la fracción que pasa de 185° a 200° en un vacío de 0,5 a 1 mm de Hg.

- El rendimiento en metileno dianilina, basado sobre el formaldehído transformado, es de 82 % y, sobre la anilina convertida de 77 %
- 15.

- Según la presente invención, 43,2 ml de ácido clorhídrico 11,6 N (0,5 mole) se introducen con agitación en 280 g (3 moles) de anilina. Después de la formación completa del clorhidrato, se añaden, en menos de 40 segundos 50 g de formol a 30 % (0,5 mole) a la temperatura ambiente. Después de introducción de formol, el baño se pone, con agitación a 95° y se mantiene a dicha temperatura durante 2 h 30. La capa orgánica se separó después de neutralización y lavado y la metileno dianilina se obtuvo por destilación.
- 20.
- 25.

El rendimiento calculado sobre el formaldehído es de 84% y, sobre la anilina, de 77%.

#### EJEMPLO 2:

- 25,8 ml de ácido clorhídrico 11,6 N (0,29 mole) se introducen en 280 g (3 moles) de anilina. Después de
- 30.

287861

- 6 -



1963

formación completa del clorhidrato, se añade, a 152, 0,5 mole de formol a 30 %, en 45 minutos. Después de introducción del formol se pone la temperatura a 100°, a reflujo, y se mantiene esta temperatura durante 2 horas. La

5. capa orgánica se separa después de neutralización y se lava y se obtiene la metileno dianilina por destilación.

El rendimiento calculado sobre el formaldehído es de 79,2 % y, sobre la anilina, de 72,5 %.

EJEMPLO 3 :

10. 25,8 ml de ácido clorhídrico 11,6 N (0,29 mole) se introducen en 280 g (3 moles) de anilina. Después de formación completa del clorhidrato, se añade a la mezcla, mantenida a 152, 50 g de formol a 30% (0,5 mole) en 40 segundos. Se pone entonces la temperatura

15. a 100°, a reflujo, y se mantiene esta temperatura durante 2 h 30. La capa orgánica se separa después de neutralización y lavado y se obtiene la metileno dianilina por destilación.

El rendimiento calculado sobre el formaldehído es de 82,6 % y, sobre la anilina, de 75,6 %.

20.

EJEMPLO 4 :

12,9 ml de ácido clorhídrico 11,6 N (0,145 mole) se introducen en 280 g (3 moles) de anilina. Después de absorción total del ácido, se añade en la mezcla, mantenida a 202, 50 g de formol de 30 % (0,5 mole) en 30 segundos. Se pone entonces la temperatura a 100° y se la mantiene durante 2 horas. La capa orgánica separada por neutralización se lava con agua y se desprovee de la anilina en exceso por destilación. La metileno

25. dianilina se obtiene por destilación en vacío de 0,5 a

30.

287861

- 7 -



1 mm de Hg.

El rendimiento calculado sobre el formaldehído es de 80,5 % y, sobre la anilina transformada, de 71,5%.

EJEMPLO 5 :

5. 196 g de ácido sulfúrico a 6% (0,12 mole) se introducen con agitación en 280 g (3 moles) de anilina. Después de formación de sulfato, se introducen en 50 segundos, 50 g de formol a 30 % (0,5 mole), manteniéndose la temperatura a 45°. Después de la adición de formol,
10. se pone la temperatura a 90° y se la mantiene durante 2 h 30. Después de neutralización, se separa la capa orgánica y se destila la anilina en exceso. La metileno dianilina se obtiene por destilación.

15. El rendimiento calculado sobre el formaldehído es de 82,8 % y, sobre la anilina transformada, de 73,2 %.

EJEMPLO 6 :

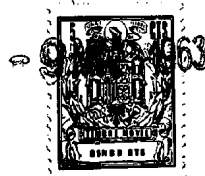
20. 23,2 g de ácido perclórico a 65% (0,15 mole) se introducen en 372 g (4 moles) de anilina. Después de salificación, se introducen en la mezcla, mantenida a 15°, 50 g de formol a 30 % (0,5 mole), en 40 segundos. Se pone entonces la temperatura de la mezcla a 95° y se la mantiene durante 2 h 30.

25. Después de neutralización del ácido perclórico por el carbonato de sodio y lavado con agua de la capa orgánica, se separa por destilación la metileno-4.4'-dianilina.

El rendimiento con relación al formaldehído es de 79,2 % y, con relación a la anilina transformada, de 71,8 %.

30. EJEMPLO 7 :

287861



- 8 -

5. 60 g de ácido acético a 100 % (1 mole) se mezclan con 186 g (2 moles) de anilina. Después de formación completa del acetato se añaden en 30 segundos, en la mezcla, mantenida a 15°, 50 g de formol a 30 % (0,5 mole) después se eleva la temperatura a 100° y se la mantiene durante 2 h 30. Las aminos se "relargue" después de neutralización con carbonato y la metileno-4.4' dianilina se obtiene por destilación.

10. El rendimiento calculado sobre el formaldehído es de 82 % y, sobre la anilina, de 71,6 %.

EJEMPLO 8 :

15. 21,6 ml de ácido clorhídrico 11,6 N (0,25 mole) se introducen en 3 moles de o-toluidina. Después de absorción total del ácido mineral, se introduce en la mezcla, mantenida a 40°, 50 g de formol a 30 % (0,5 mole) en menos de un minuto. Se pone después la temperatura a 100° y se la mantiene durante 2 h 30. Después de neutralización y lavado, se separa el dimetil-3.3'diamino-4.4'difenil metano por destilación en vacío.

20. El rendimiento calculado sobre el formaldehído es de 78 % y, sobre la o-toluidina convertida, de 72 %.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en
30. Francia con fecha 5 de julio de 1.962, nº 903.087,

287861



- 9 -

acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:

5. "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE METILENO DIANILINAS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento de preparación de metileno dianilinas, por reacción del formaldehído con una sal de anilina substituida o no, caracterizado por el hecho de que se emplea una cantidad de ácido igual o inferior a un equivalente ácido por molécula de formaldehído utilizado.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se efectúa la adición del formaldehído en la anilina salificada, a una temperatura comprendida entre 15 y 50°.
15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª o la reivindicación 2ª, caracterizado porque la reacción entre el formaldehído y la anilina se efectúa a una temperatura comprendida entre 90 y 100°.
20. 4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la duración de la reacción está comprendida entre 1 h 30 y 5.
25. 5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza para salificar la amina, un ácido mineral fuerte, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido perclórico.
30. 6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las

287861

- 10 -



reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque, para salificar la amina, se utiliza un ácido orgánico como el ácido acético.

7ª.-"Procedimiento de preparación de metileno dianilinas"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 MAY. 1963

SOCIETE TOULOUSAINNE DE PRODUITS  
CHIMIQUES TOLOCHIMIE.-

GOMEZ ACEBO Y MODET