

344836



PATENTE DE INVENCION

344836

Le A 10 253

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para la obtención de poliarilmetilenpoliaminas".

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

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen, Bayerwerk, Alemania.

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

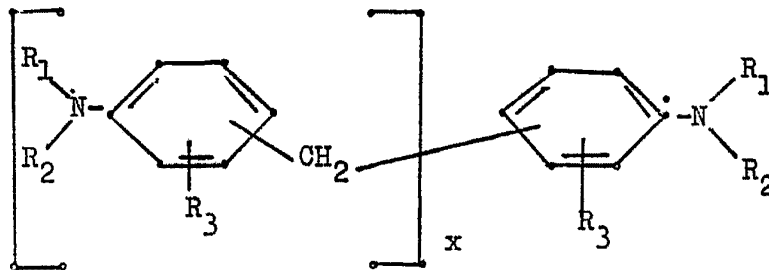
5. Como es sabido se pueden obtener poliarilmetilenpoliaminas haciendo reaccionar aminas aromáticas con formaldehído o con compuestos disociadores de formaldehído en una proporción molar de 1,4:1 hasta 10:1 en presencia de ácidos de Lewis fuertes,

- 2 -
344836



- preferentemente ácidos clorhídrico. (Patente francesa 1.335.124; Publi. alemana 1.215.169) En estos procedimientos conocidos se forma una mezcla de las sales correspondientes de los diaminodifenilmetanos y de los productos de reacción hómologos de pesos moleculares mas elevados, tales como por ejemplo las de la dimetilentrifeniltriamina o bien las de la trimetilentetrafeniltetraamina. Mediante neutralización con una cantidad en exceso de una base se liberan las aminas y se pueden - siempre que lleven radicales amino primarios - seguir elaborando, después de separar la fase acuosa y la amina de partida aromática no reaccionada, a los isocianatos correspondientes. La neutralización de la mezcla de condensación ácida y la ulterior separación de las dos fases exige sin embargo un considerable esfuerzo técnico y conducen a unos productos que, por su contenido en sales inorgánicas, dificultan su ulterior elaboración.

- Se ha descubierto ahora que las poliarilmetilenpoliaminas o bien sus mezclas se obtienen en excelente rendimiento y elevada pureza, en un procedimiento de fácil realización técnica, mediante reacción de aminas aromáticas con formaldehído o disociadores de formaldehído en presencia de ácidos, si las aminas aromáticas de fórmula general



344836



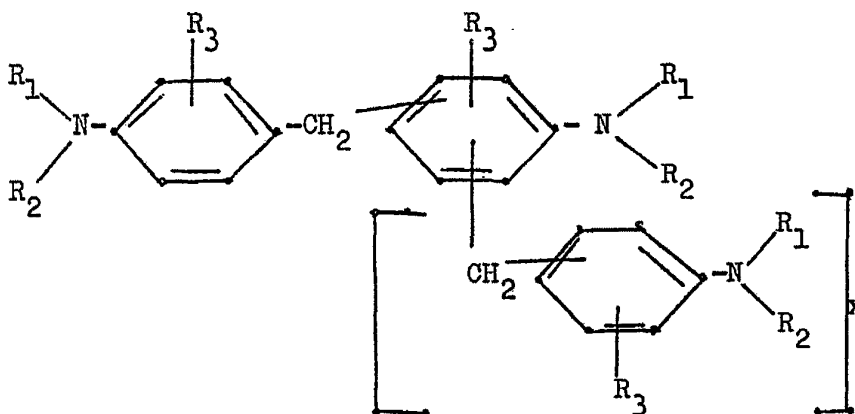
- en la que R_1 y R_2 significan hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o aralquilo, R_3 significa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, fenilo, halógeno, nitro y alcoxi y x representa 0 ó 1, se hacen reaccionar en presencia de agua en caso dado bajo adición de alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, con formaldehído o disociadores de formaldehído en una proporción molar de aproximadamente 1,2:1 hasta aproximadamente 10:1 en un recinto de reacción cerrado
5. a temperaturas desde unos 50 hasta unos 500°C en presencia de dióxido de carbono bajo presión.
10. Como restos de alquilo (R_1 , R_2 , R_3) entran preferentemente en consideración aquellos con 1 hasta 4 átomos de carbono, como restos de cicloalquilo (R_1 , R_2 , R_3) preferentemente aquellos con 6 átomos de carbono en el anillo. Como sustituyentes R_3 en el resto fenílico sean mencionados, hidrógeno, alquilo preferentemente con 1 hasta 4 átomos de carbono, fenilo, aralquilo - en el que arilo debe significar
15. preferentemente fenilo y la cadena de alquilo contener preferentemente 1 hasta 4 átomos de carbono - halógeno (preferentemente fluor, cloro, bromo), nitro ó alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono preferentemente. La reacción se efectúa calentando la mezcla
20. de reacción en un recipiente de presión en presencia de dióxido de carbono a unos 50 hasta unos 500°C, preferentemente 100 hasta 300°C, disponiéndose la presión parcial del dióxido de carbono de manera que, después de alcanzarse la temperatura final deseada,
25. exista una presión total de 1 hasta 300 atm, prefe-
- 30.

344836



rentemente 20 hasta 100 atm. La proporción molar entre la amina y el aldehído asciende aquí de 1,2:1 hasta 10: 1 aproximadamente preferentemente de 1;4:1 hasta 5:1.

5. Las poliarilmetilenpoliaminas que se obtienen según el procedimiento de la presente invención corresponden esencialmente a la fórmula general.



en la que R_1 , R_2 , R_3 y x tienen el significado arriba mencionado. Naturalmente se forman en la reacción también homólogos, de este tipo de compuesto, más elevados.

10. Se ha de considerar como extraordinariamente sorprendente que según el presente procedimiento se obtengan las poliarilmetilenpoliaminas, o bien sus mezclas, con buenos rendimientos y elevada pureza, ya que para la obtención de estos compuestos, como es sabido, es necesario el empleo de ácidos fuertes con un valor pH inferior a 3, mientras que empleando ácidos con un valor pH superior a 3 es
- 15.

344836



- preferentemente la condensación en el nitrógeno (W.V. Farrar: J. appl. Chem. 14 (9), pag. 389 (1964)) La mezcla de reacción obtenida según el procedimiento descrito se puede liberar a continuación del agua y de la amina de partida sin reaccionar así como, en caso dado, del alcohol alifático inferior o, en el caso de emplear acetales, de los alcoholes disociados, y emplearse directamente para ulteriores reacciones, en caso dado para la obtención de isocianatos.
- 5.
- 10.

- El procedimiento permite especialmente una forma de producción continua de las poliarilmetileno-poliaminas, o bien de sus mezclas, por ejemplo empleándose un reactor de tubo, pudiendo ascender el tiempo de residencia de 5 hasta unos 60 minutos aproximadamente, preferentemente de unos 15 hasta unos 30 minutos. El procedimiento se puede realizar sin embargo también en forma discontinua.
- 15.

- El procedimiento de la presente invención es especialmente favorable también debido a que la realización técnica aún bajo condiciones de temperatura y de presión extremas, no es influenciada por problemas de corrosión.
- 20.

- Como aminas aromáticas, que se pueden emplear para el presente procedimiento, sean mencionadas por ejemplo:
- 25.

- Anilina, o-, m-, p-cloroanilina, o-, m-, p-bromoanilina, o-, m-, p-fluor-anilina, 2,6-dicloroanilina, o-, m-, p-anisidina, o-, m-, p-fenetidina, o-, m-, p-toluidina, 2-etilanilina, 2-isopropi-
- 30.

344836

8 SEP 1967

- lanilina, 2,--dietilanilina, N-metilanilina, N-etilanilina, N-propilanilin, N-isopropilanilina, N, N-dimetilanilina, N, N-dietilanilina, difenilamina, o-nitroanilina, o-, m-, p-xilidina, α - y β -naftilamina, o-, m-, p-bencilanilina, p-ciclohexilanilina, p-octilanilina, p-dodecilanilina, p-N, N-dimetilaminoanilina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano.
- 5.
- 10.

El formaldehído necesario para la reacción se puede emplear en forma de las soluciones acuosas al 30 hasta 40% en volumen usuales en el mercado, en forma de sus derivados polímeros, tales como paraformaldehído o trioxano, o en forma de disociadores de formaldehído, tal como por ejemplo de sus acetales.

15.

Como disociadores de formaldehído a emplear preferentemente sean mencionados el metilal y el dietilacetalformaldehído.

20.

La cantidad de agua necesaria para el desarrollo de la reacción se puede variar dentro de amplios márgenes y no tiene influencia esencial sobre la composición de la mezcla de poliarilmetile; poliamina. Por lo general se emplean de 3 hasta 16 moles aproximadamente de agua por un mol de formaldehído. Generalmente se emplea la cantidad de agua introducida con la solución de formaldehído. En el caso de emplear metilal se puede, en caso dado, prescindir también de la adición de agua.

25.

30.

344836



En caso dado, puede ser conveniente agregar a la mezcla de reacción alcoholes alifáticos inferiores, preferentemente metanol o etanol.

5. La amina aromática destinada para su reacción se mezcla, por lo general primeramente con formalina. La cantidad de calor que aquí se libera es pequeña, de manera que aquí se pueden fácilmente mantener ventajosamente temperaturas inferiores a 50°C. La mezcla de reacción se satura a continuación
10. preferentemente con dióxido de carbono en forma de gas y después se lleva a la temperatura de reacción deseada. En caso dado puede ser conveniente agregar el dióxido de carbono en forma sólida. También es posible introducir primeramente la amina aromática
15. en el recipiente de reacción, ajustar después la presión de dióxido de carbono deseada y dosificar la introducción de la solución de formalina a temperaturas inferiores a los 50°C. Mediante calentamiento se termina la reacción. Especialmente ventajoso es el empleo de un agitador gasificador (agitador hueco) que mediante un bombeo continuo de la
20. fase gaseosa a través del líquido acelera la reacción. La duración del periodo de calentamiento depende de la presión y de la temperatura y puede variar desde unos 5 minutos hasta unas 24 horas, preferentemente desde unos 30 minutos hasta unas 12
25. horas. Una forma preferente del procedimiento permite, terminada la reacción, la eliminación de la amina de partida no reaccionada y del agua debido a
30. que la mezcla de reacción calentada por encima del

344836



8 SEP 1951

5. punto de ebullición de la amina de partida se expansiona a través de una válvula de estrangulación. Destilan así los productos secundarios y la mezcla de poliarilmetilenpoliamina obtenida se puede alimentar sin más operaciones técnicas de procedimiento, por ejemplo directamente a la fosfenización.

10 La distribución de isómeros en la mezcla de poliarilmetilenpoliamina, así como su composición con relación a los distintos productos de condensación homólogos se puede influenciar dentro de ciertos límites mediante una serie de variables de partida.

15. Si con el procedimiento de la presente invención se tiene la intención de obtener esencialmente compuestos de dos núcleos, tales como por ejemplo el 2,2'-, 2,4'- ó 4,4'-diaminodiarilmetano, entonces se emplea convenientemente una proporción molar de amina a formaldehído de 10:1 hasta 3:1 aproximadamente y preferentemente la zona de temperatura media de unos 180 hasta 220^oC y presiones iniciales de dióxido de carbono de unas 3 hasta 40 atm. Además se puede influenciar en caso dado también la proporción isómera de los diaminodiarilmetanos.

20. Si se desea por ejemplo una elevada proporción en 25. 2,4'-isómeros, entonces se emplean ventajosamente acetalformaldehído para la reacción bajo las condiciones de presión y temperatura antes mencionadas. Para la obtención de mezclas de poliarilmetilenpoliaminas con una parte preponderante de arilmetilenpoliaminas de tres y más núcleos y elevados valores de 30.

344836



viscosidad se trabaja preferentemente con una proporción molar entre amina y formaldehído de 1,6:1 hasta 1,2:1 aproximadamente dentro de la zona de temperaturas desde unos 250 hasta unos 400°C y presión de dióxido de carbono de unas 20 hasta unas 50 atm.

En muchos casos es conveniente trabajar bajo exclusión de oxígeno o gases que contengan oxígeno.

10. En caso dado puede, en una forma de ejecución especial del procedimiento según la presente invención, ser además conveniente agregar durante la reacción adicionalmente al dióxido de carbono además cantidades catalíticas de un ácido inorgánico u orgánico, durante la reacción en fase heterogénea.
15. Como tales ácidos inorgánicos sean mencionados preferentemente los intercambiadores de cationes que contienen Al-Si, tales como los tamices moleculares del tipo zeolita, por ejemplo ordenita. Acidos orgánicos preferentes son los productos de sulfuración de los copolímeros de estireno/divinilbenceno, preferentemente aquellos que se componen de un 96 hasta un 98% aproximadamente en peso de estireno un 2 hasta un 4 % aproximadamente en peso divinilbenceno y que contienen un radical ácido sulfónico por cada anillo aromático aproximadamente: Estos ácidos orgánicos, o bien inorgánicos, se pueden agregar en caso dado en cantidades de un 5 hasta un 30% en peso aproximadamente, referido a la amina aromática a reaccionar. Al emplear adicionalmente tales ácidos
- 20.
- 25.
- 30.

- 344836



18 SEP

5. se da preferencia, en el caso de un ácido inorgánico, a la zona de temperatura media o bien superior, en el caso del ácido orgánico a la zona de temperatura inferior del procedimiento según la presente invención.

10. Las poliarilmetileno poliaminas obtenidas según el procedimiento de la presente invención son valiosos productos intermedios para la obtención de cloruros o bien isocianatos del ácido carbámico. Se pueden reaccionar en forma conocida especialmente bien - siempre que lleven radicales amino primarios - a isocianatos, ya que no contienen ningún aditivo perturbador de la fosgenización tales como por ejemplo sales inorgánicas o componentes resinosos.

15. Las partes indicadas en los ejemplos siguientes son, siempre que no se indique lo contrario partes en peso.

Ejemplo 1.-

20. En un autoclave se introduce una mezcla preparada a temperatura ambiente de 416 partes de anilina y 125 partes de formalina al 37% en peso y agitando se insufla dióxido de carbono hasta conseguir una presión en el autoclave de 20 atm. Después de calentar durante 8 horas a 250°C se retira
25. la mezcla de reacción del recipiente a presión y por destilación se separa el agua (80 partes) y la anilina sin reaccionar (195 partes). La mezcla da poliarilmetileno poliamina que queda como residuo (216 partes) muestra una viscosidad de 120 centipoises a 80°C y según el análisis gas-cromatográfico
- 30.

344036 18 SEP 1967



5. contiene 2,8% de 2,2'-, 15,1 % de 2,4'- y 31,6% de 4,4'-diaminodifenilmetano. El resto se compone de compuestos poliaminopolifenilmetilénicos homólogos de pesos moleculares más elevados. El rendimiento asciende al 92% referidos a la anilina reaccionada.

Ejemplo 2.-

10. En un autoclave se introduce una solución obtenida a temperaturas entre 20 y 50°C de 416 partes de anilina y 224 partes de formalina al 30% en peso y agitando se satura mediante dióxido de carbono a 5 atm. La mezcla de reacción se calienta durante 6 horas a 220°C. Aquí asciende la presión total que se presenta a 30-31 atm. A través de una válvula de estrangulación y un refrigerador se expansiona a continuación el recinto de gas y se separan así por destilación 173 partes de agua y 120 partes de anilina. Se obtienen 285 partes de una mezcla viscosa de polifenilmetilenpoliamina que, según el análisis gas-cromatográfico, contiene 2,5 % de 2,2'-diamino-difenilmetano, 14,4 % de 2,4'-diamino-difenilmetano y 20,5 % de 4,4'-diamino-difenilmetano. El resto se compone de polifenilmetilenpoliaminas homologas de pesos moleculares superiores. La viscosidad del producto es de 365 centipoises a 80°C. El rendimiento asciende al 64% de la teoría, referido a la anilina empleada.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 3

30. En un autoclave de acero se satura una mezcla de 416 partes de anilina y 123 partes de formalina al 37 %, como se ha descrito en el ejemplo 1, con dióxido de carbono a 5 atm. de presión y a continuación se

344836



8 SEP 1961

5. calienta en 70 minutos a 360°C . Se enfria en 120 minutos a 60° , se extrae el preparado del autoclave y se separa el agua y la anilina sin destilar mediante una destilación en vacío hasta 170°C de temperatura del baño y 1,0 Torr. Como residuo quedan 322 partes de una mezcla de poliamina con una viscosidad de 269 centipoises (80°C) y un contenido del 3,7 % de 2,2'-diamino-difenilmetano, 19,8 % de 2,4'-diaminodifenilmetano y 16,6 % de 4,4'-diamino-difenilmetano. El resto se compone de polifenilmetilenpoliaminas homólogas de pesos moleculares superiores.

Ejemplo 4

15. La mezcla de 416 partes de anilina y 123 partes de formalina al 37 % se satura en un autoclave de acero con dióxido de carbono a 60 atm y se calienta durante 6 horas a 220°C a una presión total de 295 atm. Después del método de elaboración usual se obtienen 178 partes de una mezcla muy viscosa de poliamina con un contenido del 3,2 % de 2,2'-, 15,7 % de 2,4'- y 29,8 % de 4,4'-diaminodifenilmetano. El resto se compone de polifenilmetilenpoliaminas homólogas de pesos moleculares superiores.

Ejemplo 5

25. En un autoclave, que está provisto de un agitador gasificador, se introducen 3.328 partes de anilina y agitando rápidamente se satura con dióxido de carbono a 5 atm. En el transcurso de 80 minutos se dosifican 1.430 partes de formalina al 30 %. Sube aquí la temperatura a $40-50^{\circ}\text{C}$. La mezcla de reacción se calienta ahora durante 5 horas a 220°C . La presión total que

- se presenta asciende a 38 atm. La elaboración del preparado se efectua según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Se obtienen 1.985 partes de mezcla de polifenilmetileno poliamina, lo que corresponde al 56;0 % de la teoría, referido a la anilina empleada. La viscosidad del producto asciende a 132 centipoises a 80°C. La separación cromatográfica de los siguientes componentes:
5. 55,0 % de diaminodifenilmetano (Peso molecular 198),
10. 24,0% de dimetilentrifeniltriamina (Peso molecular 303)
- 13,0 % de trimetilentetrafeniltetramina (Peso molecular 408) y 8,0 % de tetrametilenpentafenilpentamina (Peso molecular 513). En la separación por destilación de la mezcla de poliamina en bruto se obtiene un 54,4% de la primera fracción que destila a 192-195°C/0,4 Torr y que se compone en un 3,7 % de 2,2'-diaminodifenilmetano, 28,1 % de 2,4'-diaminodifenilmetano y en un 60,0 % de 4,4'-diaminodifenilmetano. La segunda fracción (24,8%) destila hasta 325°C/0,6 Torr y contiene además del 0,1% de 2,2'-, 0,8 % de 2,4'- y 5,3 % de 4,4'-diaminodifenilmetano como componente principal la dimetilentrifeniltriamina. El resto no fraccionable o destilable (20%) se compone de la trimetilentetrafeniltetramina y la tetrametilenpentafenilpentamina.
15. 20. 25.

Ejemplo 6 .-

- 416 partes de anilina y 114 partes de metilal se introducen en un recipiente de presión y enjuagando varias veces con dióxido de carbono se desplaza cuidadosamente el aire. Se ajusta entonces una presión
- 30.

344836



5. de dióxido de carbono a 20 atm y la mezcla de reacción se calienta durante 8 horas a 220°C. Después de retirar el metanol formado y la anilina sin reaccionar se obtienen 157 partes de una mezcla de polimetilenpoliamina que contiene 15,3 % de 2,2'- 22,5 % de 2,4'- y 14,4 % de 4,4'-diaminodifenilmetano.

Ejemplo 7

10. 479 partes de N-metilanilina se hacen reaccionar con 123 partes de formalina al 30% en presencia de dióxido de carbono a 20 atm durante 6 horas a 220°C. La mezcla de amina obtenida después de la elaboración usual (250 partes) se separa por destilación. Esta contiene 81,5 % de 4,4'-di- (N-metilamino)-difenilmetano con el p.eb. 196-201°C/0,9 Torr.

15. Empleando en lugar de N-metilanilina 363 partes de N,N-dimetil-anilina y procediendo en igual forma se obtienen 200 partes de un producto del que se aislan 89% de 4,4'-di- (N,N-dimetilamino)-difenilmetano del p.eb. 207-209°C/0,5 Torr.

20. Ejemplo 8.-

25. 550 partes de o-anisidina y 123 partes de formalina al 37 % se calientan a una presión inicial de 20 atm de dióxido de carbono durante 8 horas a 220° y el preparado se elabora a continuación mediante destilación. Se obtienen 238 partes de un producto en bruto que se compone en un 68 % de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilmetano (P.eb. 221-231°C/0,1 Torr) El resto se compone de compuestos análogos de peso molecular más elevado.

30. Ejemplo 9.-

344836



1967

- 163,1 partes de 4,4'-diamino-difenilmetano y 19,6 partes de formalina al 30% se calientan en el autoclave a 90°C y agitando se saturan con dióxido de carbono 20 atm. Después de calentar durante 8 horas a 220°C a una presión total del gas de 50 atm. se expansiona el recinto del gas y se retira el agua. Después de enfriar a temperatura ambiente se obtienen 160 partes de un aceite muy viscoso que, según el análisis de destilación, contiene 66,7% de 4,4'-diamino-difenilmetano. El resto se compone de productos de condensación homólogos de pesos moleculares más elevados entre ellos preferentemente trimetilentetrafenilamina.
- 5.
- 10.

N O T A

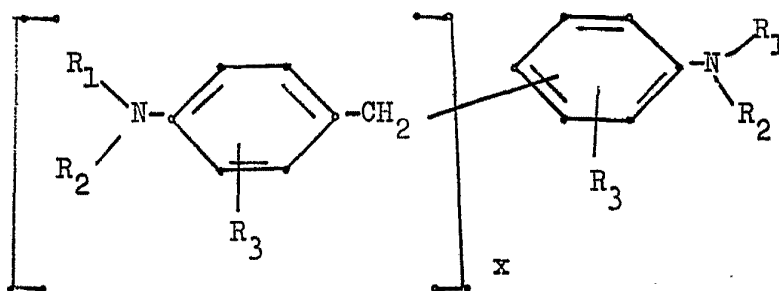
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el número F 50 149 IV b/ 12 qu de 8 Septiembre de 1966, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIARILMETILENPOLIAMINAS", caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 20.
- 25.

- 1.- Procedimiento para la obtención de poliarilmetilenpoliaminas, mediante reacción de amina aromá-
- 30.

344836



ticas con formaldehído o disociadores de formaldehído en presencia de ácidos, caracterizado porque las aminas aromáticas de fórmula general



5. en la que R_1 y R_2 significan hidrógeno, alquilo, cicloalquilo y aralquilo, R_3 significa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, fenilo, halógeno, nitro y alcoxi y x representa 0 ó 1, se hacen reaccionar en presencia de agua, en caso dado, bajo adición de alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, con formaldehído o disociadores de formaldehído en una proporción molar de 1,2:1 hasta 10:1 aproximadamente, en un recinto de reacción cerrado, a una temperatura del orden de 50 hasta 500°C, en presencia de dióxido de carbono bajo presión.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión parcial de dióxido de carbono se gradua, previamente, de manera que después de alcanzarse la temperatura final resulte una presión total de 1 hasta 300 atm.

20. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de

344836



8 SEP 1967

dióxido de carbono se dimensiona de manera que después de alcanzarse la temperatura final de unos 100 hasta unos 300°C resulte una presión total de unas 20 hasta unas 100 atm.

- 5. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa en continuo en un reactor de flujo, con un tiempo de residencia comprendido entre 5 y 60 minutos preferentemente 15 hasta 30 minutos.
- 10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque adicionalmente al dióxido de carbono se agregan cantidades catalíticas de un ácido inorgánico u orgánico, que durante la reacción se presentan en fase heterogénea.
- 15. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa bajo exclusión de oxígeno o de gases que contienen oxígeno.
- 20. 7.- Procedimiento para la obtención de poliarilmetileno poliaminas", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 8 SEP 1967

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmado: F. Hernández Rota