



384268

memoria descriptiva

384268

COY C	608 SUBCLASE <u>g</u>
----------	--------------------------

CLASE DE REGISTRO

Una Patente de Invención, por veinte años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

The Upjohn Company.
- sociedad U.S.A. -

RESIDENCIA Y DOMICILIO

Kalamazoo, Michigan (U.S.A.)
301 Henrietta Street.

OBJETO

" Procedimiento continuo para la preparación de polifenil poliaminas enlazadas con metileno."

INVENTORES :

Bernard Drumm Funk, Jr.)	} Todos de nacionalidad norteamericana.
Jerardo Mongiello	
Warren Joseph Rabourn	

PRIORIDAD :

Solicitud Patente U.S.A. Serial nº 867.690 del 20 de Octubre de 1969.

MC/.



1

EXTRACTO DE LA ESPECIFICACION

5

10

15

Se describe un proceso continuo para la preparación de polifenil poliaminas enlazadas con metileno, conteniendo di(amino-fenil)metano que tiene un contenido elevado de isómero-p,p' (por lo menos 98 por ciento en peso). Las corrientes fluidas de solución de clorhidrato de anilina acuoso y formaldehído acuoso se entremezclan en un extremo de un reactor tubular continuo, pasando a través de él de 0°C a 75°C en alrededor de 3 segundos a unos 120 segundos, de ahí a recircular en una zona de enfriamiento (menos de 60°C) opcionalmente a una zona de retención (temperatura menos de 70°C) y finalmente a una zona de reacción final (temperatura 60°C a 120°C) para completar la reacción. El contenido de diamina en las poliaminas se controla por la relación molecular de clorhidrato de anilina a formaldehído en la alimentación de la máquina. Preferiblemente la zona de retención, cuando se emplea y la zona de reacción final tienen lugar en un recipiente tubular continuo.

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

20

1. Campo de Acción de la Invención

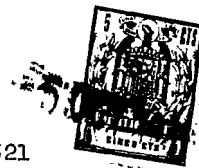
Esta invención se refiere a la preparación de poliaminas y se relaciona más particularmente con la preparación continua de polifenil poliaminas enlazadas con metileno por condensación ácida de anilina y formaldehído.

25

2. Descripción de los Antecedentes de la Materia

La condensación ácida de anilina y formaldehído para producir una mezcla de polifenil poliaminas enlazadas con metileno contien-

30



1 do una mayor cantidad de di(aminofenil)metano es bien conocida en la
materia; ver, por ejemplo, Patentes de E.U.A. 2,938,054; 3,163,666;
3,260,751; 3,274,247; y 3,277,173. La mezcla de poliaminas puede
5 usarse en una variedad de propósitos, por ejemplo, como una fuente
de di(4-aminofenil)-metano puro que es útil como un curativo de resi-
na epoxi y un intermediario en la preparación de di(4-aminociclohexil)-
metano. Tanto el di(4-aminofenil)metano como el di(4-aminociclohexil)-
metano, son útiles en la preparación de poliamidas; ver, por ejemplo,
Patentes de E.U.A. 2,669,556 y 3,416,302 respectivamente.

10 Alternativamente, la mezcla de poliaminas puede fosgenarse
por procedimientos bien conocidos en la materia, en la correspondien-
te mezcla de polimetilen polifenil poliisocianatos conteniendo meti-
lenbis(isocianato de fenilo) como el componente principal. El últi-
mo puede recuperarse de dicha mezcla, si se desea, y encuentra amplia
15 aplicación en la preparación de poliuretanos elastómeros y otros no
celulares. Además, la mezcla de polimetilen polifenil poliisocianatos
obtenida en la fosgenación anterior se usa ampliamente en la industria
en la fabricación de poliuretanos celulares. Recientemente se ha
descrito un proceso muy útil de recuperar metilenbis(isocianato de
20 fenilo) y una mezcla de polimetilen polifenil poliisocianatos continua
y simultáneamente de una fuente de alimentación de polimetilen polife-
nil poliisocianatos que contiene una elevada proporción (65 a 75 por-
ciento en peso) de metilenbis(isocianatos de fenilo); ver, Patente Bri-
tánica 1,092,019.

25 En muchos de los propósitos para los cuales deben usarse el



1 di(aminofenil)metano y metilenbis(isocianatos de fenilo, obtenidos como se
describió anteriormente, es deseable, que estos materiales se prepa-
ren en la forma del isómero 4,4' prácticamente puro (es decir, por lo
5 cantidades apreciables de los isómeros 2,4' y 2,2' correspondientes
es particularmente indeseable cuando los materiales se han de usar en
la preparación de fibras y filamentos de poliamida y poliuretano.

Hasta ahora fue necesario someter la diamina o diisocianato
obtenido como se describió anteriormente, a procedimientos de puri-
10 ficación tales como destilación fraccionada, cristalización fracciona-
da y semejantes, con el fin de obtener los isómeros 4,4' desecados
libres de cantidades apreciables de los correspondientes isómeros 2,4'
y 2,2'. Tales métodos de purificación son engorrosos en la escala
industrial y aumentan apreciablemente el costo de producir el produc-
15 to final.

Hemos encontrado ahora que es posible, por medio del nuevo
proceso que se describe más adelante, producir directamente, de una
manera continua, una mezcla de poliaminas en la que el componente
di(aminofenil)metano se encuentra presente en la forma del isómero
20 4,4' prácticamente puro (pureza de por lo menos 98 por ciento en peso)
y con ello, evitar la necesidad de embarcarse en la extensa purifica-
ción de esta diamina o del correspondiente diisocianato en el cual se
convierte por fosgenación. Este hallazgo es de considerable importan-
cia comercial y permite llevar a cabo la producción de las diamina
25 y diisocianato antes mencionados con un considerable ahorro en el costo.



384268

1 Además, el proceso de la presente invención puede usarse
para preparar polifenil poliaminas enlazadas con metileno que se fos-
genan para producir fuentes de alimentación para el proceso descri-
to en la Patente Británica 1,092,019 antedicha. Es posible seguir
5 con ella una vía extraordinariamente económica para la producción si-
multánea de 4,4'-metilénbis(isocianato de fenilo) y polimetilen
polifenil poliisocianatos prácticamente puros.

Estas diversas ventajas del proceso de la presente inven-
ción marcan un claro avance sobre los procesos continuos previamen-
te descritos en la producción de polifenil poliaminas enlazadas con
10 metileno.

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención, en su aspecto más amplio, consiste de un
proceso continuo para la preparación de polifenil poliaminas enlaza-
das con metileno conteniendo di(aminofenil)metano que tiene un conte-
15 nido elevado de isómero p,p', cuyo proceso consiste de las etapas de:

entremezclar, a una temperatura de unos 0°C a unos
60°C, corrientes fluidas que fluyen rápidamente de clorhi-
drato de anilina acuosa y formaldehído acuoso, en la pro-
20 porción de unos 4.0 mols a 1.5 mols de anilina por mol de
formaldehído en la abertura de entrada de un reactor tubular
continuo;

producir que dichas corrientes fluidas entremezcladas
fluyan por dicho reactor tubular a una velocidad tal que
25 prácticamente no se presente mezclado por retorno mien-

7:33:33



1 tras se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción en dicho reactor tubular debajo de unos 75°C;

pasar continuamente dicha mezcla de reacción de la abertura de salida de dicho reactor tubular a una zona

5 de enfriamiento en la cual dicha mezcla de reacción se recircula continuamente de modo de mantener la temperatura de dicha mezcla de reacción por debajo de unos 60°C pero encima de la temperatura en la cual el material sólido se separa de la mezcla;

10 separar continuamente la mezcla de reacción de dicha zona de enfriamiento a una velocidad correspondiente a aquella a la cual la mezcla de reacción se alimenta de dicho reactor tubular a dicha zona de enfriamiento;

15 pasar continuamente la mezcla de reacción separada de dicha zona de enfriamiento a una zona de reacción final en la cual la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene dentro de los límites de unos 60°C a unos 120°C; y

20 retirar continuamente de dicha zona de reacción final una mezcla de polifenil poliaminas enlazadas con metileno a una velocidad correspondiente a la cual la mezcla de reacción intermedia pasa de dicha zona de enfriamiento a la zona de reacción final.

BREVE DESCRIPCION DE LOS ESQUEMAS

25 Figura 1 muestra una hoja descriptiva ilustrando las etapas en



1 una forma específica de un proceso de acuerdo con la
invención.

Figura 2 muestra un corte seccional de una forma particular de
un aparato mezclador empleado en el proceso de la
5 invención.

Figura 3 muestra una hoja descriptiva ilustrando las etapas en
una segunda forma específica de un proceso de acuerdo
con la invención.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

10 El proceso de la invención consiste de una nueva combinación
de etapas cuya combinación permite la combinación de polifenil poli-
aminas enlazadas con metileno en una base continua. Además el pro-
ceso se adapta fácilmente a la producción de polifenil poliaminas
enlazadas con metileno que tienen un amplio margen de contenido de
15 di(aminofenil)metano. Más particularmente el di(aminofenil)metano
presente en el producto de reacción es prácticamente isómero 4,4'
puro, es decir contiene por lo menos 98 por ciento en peso de este
isómero. Esta combinación de ventajas en el proceso de la invención
se lleva a cabo en parte, por el cuidadoso control de las condicio-
20 nes de reacción en las diversas etapas y en parte, por el nuevo di-
seño y modo de operación de las diversas etapas mencionadas.

En la etapa inicial del proceso de la invención, la anilina-
ácido clorhídrico y formaldehído se juntan y se mezclan en proporció-
25 nes apropiadas en la forma de soluciones acuosas. La anilina y el
ácido clorhídrico se mezclan previamente y luego se trata como una



1 corriente única a ser mezclada con la solución de formaldehído acuoso.

En general, la cantidad empleada de ácido clorhídrico es menor que la requerida para neutralizar completamente la anilina. La proporción empleada de ácido clorhídrico está ventajosamente dentro del margen de unos 0.95 equivalente a unos 0.45 equivalente por equivalente de anilina. La cantidad empleada de ácido clorhídrico en cualquier caso particular depende de la proporción de di(aminofenil)metano deseado en el producto final. Los otros factores que controlan la proporción de diamina se expondrán más adelante. Se emplean las concentraciones mayores de ácido clorhídrico de los márgenes antes indicados cuando se desea mayor concentración de diamina en el producto final. Por el contrario se emplean las concentraciones menores de ácido clorhídrico de los márgenes anteriores cuando se desea la menor concentración de diamina en el producto final.

15 Como se verá de las proporciones anteriores, la solución acuosa de anilina y ácido clorhídrico empleado en la etapa inicial del proceso de la invención es una mezcla de clorhidrato de anilina y anilina libre. Es importante la concentración total de anilina y clorhidrato de anilina en la solución empleada en esta etapa. Ventajosamente, la concentración es tal que la proporción molar de agua a anilina (como base libre y clorhidrato) en la corriente de alimentación mencionada es del orden de unos 1.3:1 a unos 7.6:1 y preferiblemente dicha proporción molar es del orden de unos 2.1:1 a unos 3.8:1.

25 En forma similar, es importante la concentración de formal-



1 dehidado en la solución acuosa del mismo que forma la segunda corriente de alimentación y ventajosamente es tal que la proporción molar de agua a formaldehído se encuentra en los márgenes de unos 2.0:1 a unos 15.0:1 y preferiblemente dicha relación molar se encuentra 5 entre los márgenes de unos 2.8:1 a unos 8.4:1.

Es importante el óptimo de agua total en la corriente de alimentación mezclada. El agua total varía ventajosamente de 4 a 7 mols por mol de anilina ó de 7 a 15 moles de agua por mol de formaldehído.

10 Las dos corrientes de alimentación se juntan a velocidades de flujo relativamente altas en condiciones que aseguran el mezclado de las corrientes en forma altamente eficiente. Se hace referencia a la Figura 1 en donde se muestra una hoja descriptiva esquemática de un proceso de acuerdo con la invención. La corriente 15 de anilina ácido clorhídrico y la corriente de formaldehído se muestran allí cuando se juntan en la mezcladora (2) que se dispone de modo que el flujo de alimentación mezclado del mismo pasa directamente a la abertura de entrada (4) de un reactor tubular (6). Puede usarse como mezcladora (2) cualquiera de una amplia variedad 20 de aparatos comunmente usados en la materia para mezclar corrientes líquidas en movimiento. Por ejemplo, la mezcladora (2) puede tomar la forma de una bomba tipo impelente standard que se adapta de modo que la corriente de formaldehído se conduce al centro del impulsor y se inyecta en la corriente de anilina-ácido clorhídrico que fluye 25 por la bomba. Ilustrativo del aparato que puede emplearse como mez-



1
cladora (2) puede ser una boquilla mezcladora para reaccionar película
delgada mostrada en la Patente de E.U.A. 3,154,103 para la mezcla de
fluidos gaseosos. Incluidos en los tipos de aparato mezclador que
5 puede emplearse como mezcladora (2) están los diversos dispositivos
de junta en T comunmente empleados en la mezcla de corrientes fluidas.

10
Un aparato mezclador particularmente útil que puede emplearse
se con ventaja como mezcladora (2) es aquella cuyo corte se muestra
en la Figura 2. En la forma mostrada en la Figura 2, la corriente
de anilina-ácido clorhídrico se alimenta por un tubo en ángulo (8)
del cual fluye directamente a la abertura de entrada (4) del reac-
tor tubular (6) de la Figura 1. La corriente de formaldehído se
introduce directamente en la corriente anilina ácido clorhídrico
por medio del tubo inyector (10) que se monta en dicho tubo en ángulo
15 (8) inmediatamente encima del ángulo (12) del mismo. El tubo (1) se
muestra en la Figura 2 como montado en forma tal que su eje está
prácticamente concéntrico con el de la porción inferior del tubo en
ángulo (8) que lleva directamente al reactor tubular (6). Sin em-
bargo si se desea, dicho tubo (10) puede montarse de modo tal que
el eje sea paralelo pero no necesariamente concéntrico con dicha
20 porción inferior del tubo en ángulo (8).

25
En la forma particular de la Figura (2), la abertura de
salida (14) del tubo inyector (10) se muestra proyectándose en el
tubo en ángulo (8) a una distancia tal que se encuentra alejada de
la encorvadura de dicho tubo en ángulo (8). Sin embargo, la ubica-
ción de la abertura de salida (14) puede variar desde una posición
30



1 en que corre prácticamente con la pared lateral del tubo en ángulo
(8) por la cual pasa el tubo inyector (10), hasta e incluyendo una
posición en la cual la abertura de salida (14) está situada a una
5 distancia apreciable dentro de la mitad inferior del tubo en ángulo
(8) fuera de la posición particular mostrada en la Figura 2. La
posición más favorable para la abertura de salida (14) para cual-
quier juego de condiciones de procesos dados puede determinarse por
un proceso experimental. En una variación más del aparato de mez-
cla mostrado en la Figura 2, puede emplearse una pluralidad de tu-
10 bos inyectores (10) en lugar del tubo único (10) montado en la Figu-
ra 2.

Haciendo referencia nuevamente a la hoja descriptiva mostra-
da en la Figura 1, las proporciones relativas en las cuales se mez-
clan la corriente de-anilina ácido clorhídrico y la corriente de
15 formaldehído en la mezcladora (2) se determinan principalmente por la
composición requerida de la mezcla de polifenil poliaminas enlazadas
con metileno a ser preparadas. Ilustrativamente, el uso de una rela-
ción molar de anilina a formaldehído de unos 1.6:1.0 dará lugar a
una mezcla de polifenil poliaminas enlazadas con metileno que contie-
20 nen aproximadamente 40 por ciento en peso de di(aminofenil)metano;
ver Patente de E.U.A. 2,683,730. Por otro lado, el uso de una rela-
ción molar de anilina a formaldehído de unos 4:1 dará lugar a una
mezcla de polifenil poliaminas enlazadas con metileno que contiene
25 aproximadamente 85 por ciento en peso de di(aminofenil)metano; ver
Patente de E.U.A. 2,950,263. El uso de las relaciones de anilina a



1 formaldehído en la zona entre los dos extremos anteriores produce
mezclas de polifenil poliamina mezcladas con metileno que tienen un
contenido de di(aminofenil)metano intermedio entre las concentra-
ciones extremas indicadas anteriormente. La relación precisa de ani-
5 lina a formaldehído requerida para producir cualquier concentración
deseada de di(aminofenil)metano en la mezcla de polifenil poliamina
enlazada con metileno se determinará por un proceso experimental.

10 Las corrientes de anilina-ácido clorhídrico y formaldehído
que alimenta la mezcladora (2) en las proporciones requeridas determi-
nadas como se describió anteriormente, se encuentran preferiblemente
cada una a una temperatura por debajo de unos 50°C, pero estable en
mantener la fluidez, antes de la etapa de mezclado. La temperatura
más preferida a la cual estas corrientes se juntan para mezclar es
15 del orden de unos 20°C a unos 45°C. Las velocidades a las cuales
las dos corrientes de alimentación se introducen en la mezcladora (2)
variarán de acuerdo con un número de factores que incluyen la capaci-
dad de la mezcladora (2) y del reactor tubular (4) y la deseada can-
tidad de pasaje. Dichas velocidades influenciarán obviamente la efi-
cacia del mezclado en la mezcladora (2) y en la mezcla de reacción
20 a medida que pasa por el reactor tubular (6). En general, las velo-
cidades de flujo de las corrientes de alimentación se ajustan por un
proceso experimental, para cualquier dispositivo dado (2) de modo
de evitar prácticamente cualquier mezcla por retorno en la mezcla
de reacción durante su pasaje al y por el reactor tubular (6). Mezcla-
25 do por retorno es un término empleado convencionalmente en la ma-



1

teria para significar la entremezcla de material en una etapa más avanzada del proceso con material en una etapa menos avanzada del mismo.

5

10

15

20

25

30

El reactor tubular (6) mencionado se representa como teniendo una configuración arrollada en espiral en la forma mostrada en la Figura 1. Se entenderá que la configuración del reactor (6) no tiene importancia con la operación del proceso de la invención y puede usarse cualquier configuración, incluyendo una configuración en línea recta. Dicho reactor tubular (6) se encuentra ventajosamente provisto con una cubierta enfriadora (no se muestra). La temperatura de la mezcla de reacción a medida que pasa por dicho reactor (6) se controla de modo que ventajosamente fluctúe de unos 0°C a unos 75°C y preferiblemente fluctúe de unos 20°C a unos 50°C. La velocidad de flujo de la mezcla de reacción y las dimensiones totales del reactor (6) se ajustan de modo que el tiempo de estadía promedio de la mezcla de reacción en dicho reactor (6) no sea más de unos 120 segundos. Preferiblemente el tiempo de estadía promedio de la mezcla de reacción en dicho reactor (6) es menor de unos 20 segundos. El uso de tiempo de estadía de una magnitud de este bajo orden es crítico en términos de la obtención del resultado total deseado en el proceso de la invención.

La reacción entre el formaldehído y anilina es altamente exotérmica. Los tiempos de estadía anteriores dentro del reactor tubular (6) aseguran que la mezcla de reacción ha pasado por dicho reactor (6) antes de la aparición de la fase exotérmica mayor



1
5
10
15
20
25
30

de la reacción y llega a la zona próxima, es decir la ZONA DE ENFRIAMIENTO mostrada en Figura 1, antes de tener lugar la última fase mencionada.

La ZONA DE ENFRIAMIENTO mostrada esquemáticamente en la Figura 1 consiste de un anillo (20) que tiene un enfriador (16) a través del cual la mezcla de reacción recircula continuamente utilizando una bomba (18). El enfriador (16) puede ser cualquier forma de unidad standard que tiene la capacidad necesaria para mantener la temperatura de la mezcla de reacción debajo de unos 60°C y preferiblemente debajo de unos 50°C. El nivel inferior de temperatura en el cual la mezcla de reacción puede mantenerse en la ZONA DE ENFRIAMIENTO se dicta por las propiedades de la mezcla de reacción. Por lo tanto, la temperatura de operación más baja, preferida es la temperatura más baja en la cual la mezcla de reacción puede mantenerse sin separación de sólidos. Como se expuso anteriormente, la mezcla de reacción se encuentra en la etapa de máxima exotermia durante su estadía en la ZONA DE ENFRIAMIENTO y en consecuencia, se requiere que sea apreciable la capacidad del enfriador (16).

El ajuste apropiado de la válvula (24), que controla la velocidad a la cual la mezcla de reacción abandona la ZONA DE ENFRIAMIENTO, es posible separar continuamente la mezcla de reacción de la ZONA DE ENFRIAMIENTO para transferir a la ZONA DE REACCION FINAL a la misma velocidad que la mezcla de reacción que viene del reactor tubular (6) entra a la ZONA DE ENFRIAMIENTO, manteniendo de este modo un estado constante en dicha ZONA DE ENFRIAMIENTO. En



1

forma similar, ajustando apropiadamente las velocidades de flujo con el uso de dicha válvula (24) y el ajuste de la capacidad de la ZONA DE ENFRIAMIENTO, es posible variar el tiempo de estadía promedio de la mezcla de reacción en dicha ZONA DE ENFRIAMIENTO a cualquier extensión deseada. Ventajosamente, el tiempo de estadía promedio de la mezcla de reacción dentro de dicha ZONA DE ENFRIAMIENTO se encuentra en los márgenes de unos 4 minutos a unos 50 minutos. Preferiblemente dicho tiempo de estadía promedio es del orden de unos 10 minutos a unos 30 minutos, dependiendo la selección final principalmente de la temperatura a la cual se mantiene la mezcla de reacción durante su estadía, es decir en general, cuanto más baja sea la temperatura en la ZONA DE ENFRIAMIENTO, más largo es el tiempo de estadía promedio permisible.

5

10

15

La mezcla de reacción que se extrae continuamente de la ZONA DE ENFRIAMIENTO de la manera anterior se pasa luego a la ZONA DE REACCION FINAL. En esta última la mezcla de reacción se calienta a una temperatura entre los márgenes de unos 60°C a unos 120°C, preferiblemente entre los márgenes de unos 80°C a unos 100°C. El período de tiempo durante el cual se lleva a cabo el calentamiento es en general suficiente, por lo menos, para asegurar que se complete la formación de las polifenil poliaminas enlazadas con metileno. Como será aparente al perito en la materia, cuanto más alta sea la temperatura de reacción empleada en la ZONA DE REACCION FINAL, más corto será el periodo requerido para completar la reacción. El tiempo requerido para completar la reacción a cualquier temperatura dada

20

25

30

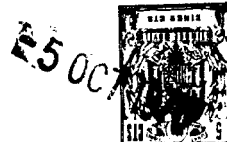


1 puede determinarse fácilmente por el método experimental.

5 LA ZONA DE REACCION FINAL puede tomar la forma de cualquier recipiente de reacción adecuado que está provisto con medios apropiados para controlar la temperatura de reacción etc. y, preferiblemente, es de un diseño tal que se reduce al mínimo el mezclado por retorno. En una forma preferida la ZONA DE REACCION FINAL toma la forma de un tubo continuo de diámetro y largo apropiados para proporcionar el tiempo de retención o estadía necesario de la mezcla de reacción. Dicho tubo se calienta por una doble pared apropiada y se mantiene por el mismo a la temperatura de reacción deseada. Si se desea la mezcla de reacción extraída de la ZONA DE ENFRIAMIENTO puede pasarse directamente por un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la mezcla de reacción hasta, o aproximarla, a la temperatura de reacción deseada antes de que dicha mezcla entre en la ZONA DE REACCION FINAL.

10 El tiempo de estadía promedio de la mezcla de reacción en la ZONA DE REACCION FINAL se determina por las consideraciones expuestas anteriormente. En general el tiempo de estadía promedio se encuentra entre los límites de unos 60 minutos a unos 400 minutos dependiendo de la temperatura de reacción particular empleada. Si se desea pueden emplearse tiempos de estadía mayores pero no ofrecen ventajas prácticas. Preferiblemente dicho tiempo de estadía promedio se encuentra entre los límites de unos 100 minutos a unos 240 minutos.

15 La mezcla de reacción se extrae continuamente de dicha



1 ZONA DE REACCION FINAL por la válvula (26) a la misma velocidad que
la mezcla de reacción entra en dicha ZONA por la válvula (24) de la
ZONA DE ENFRIAMIENTO. Se mantiene de este modo en la ZONA DE REAC-
5 cion FINAL un estado constante. La mezcla de reacción extraída en
dicha ZONA DE REACCION FINAL se pasa entonces a un área de recupere-
ración en la cual la mezcla de polifenil poliaminas enlazada con
metileno deseada, se recupera por procedimientos rutinarios en la
materia. Dicha recuperación se lleva a cabo, ya sea en lotes o
10 en una base continua. Dicha recuperación generalmente consiste en
la neutralización de la mezcla de reacción por tratamiento con un
exceso de solución de hidróxido de sodio seguido por separación de
la fase orgánica y quitando el exceso de anilina del mismo usando
un aparato evaporador-separador. Dependiendo del uso a que se des-
15 tinan dichas poliaminas, algo o todo el di(aminofenil)metano puede
entonces recuperarse por destilación, ventajosamente usando un apa-
rato de destilación al vacío en película delgada.

En una modificación del proceso de la invención represen-
tado por la hoja descriptiva parcial mostrada en la Figura 3, se in-
20 cluye una etapa de proceso adicional entre la etapa ZONA DE ENFRIAMIE-
TO y la ZONA DE REACCION FINAL. Dicha etapa adicional consiste de
una ZONA DE RETENCION en la cual la mezcla de reacción se mantiene a
una temperatura entre los límites de unos 40°C a unos 70°C. La mez-
cla de reacción se introduce continuamente de la ZONA DE ENFRIAMIENTO
25 a la ZONA DE RETENCION y se extrae continuamente del mismo a la mis-
ma velocidad de modo que se mantiene un estado constante en dicha



1

ZONA DE RETENCION. Se ha encontrado que, manteniendo la mezcla de reacción dentro de dicha ZONA DE RETENCION entre los márgenes de temperatura anteriores durante un tiempo de estadía promedio de unos 30 minutos a unos 240 minutos, es posible aumentar, en un grado apreciable, el rendimiento total de di(aminofenil)metano, como también la proporción de isómero 4,4', obtenido en el proceso de la invención. Se emplean tiempos de estadía en el extremo superior de los márgenes anteriormente indicados cuando la temperatura de la ZONA DE RETENCION se mantiene en el margen inferior de temperatura indicado anteriormente y vice versa.

5

10

La ZONA DE RETENCION mencionada puede tomar la forma de cualquiera de una amplia variedad de recipientes incluyendo tanques cilíndricos, torres, tubos continuos y semejantes. En una forma preferida la ZONA DE RETENCION consiste de un recipiente tubular continuo a través del cual la mezcla de reacción extraída de la ZONA DE ENFRIAMIENTO fluye en una corriente continua en su camino hacia la ZONA DE REACCION FINAL. Si se desea, puede proporcionarse a dicho recipiente tubular medios adecuados para suministrarle calor o extraerle calor. Sin embargo, se encuentra generalmente que se produce muy poco desprendimiento de calor, mientras la mezcla de reacción pasa por dicha ZONA DE RETENCION y generalmente es innecesario tomar ninguna medida para controlar la temperatura de la mezcla de reacción por medios externos durante esta etapa.

15

20

25

El nuevo proceso de la invención tiene las ventajas hasta aquí expuestas de (1) facilitar de que tenga lugar la producción en

30



1

5

10

15

20

25

30

una base continua de polifenil poliaminas enlazadas con metileno en la que el componente di(aminofenil)metano se encuentra presente como el isómero 4,4', sustancialmente puro y (2) permitir que dicha producción de polifenil poliaminas enlazadas con metileno tenga lugar con un índice de conversión total muy elevado. La habilidad de operar continuamente en contraposición a la operación en lotes, resulta de considerable ahorro en trabajo y una cantidad de pasaje de material total sumamente aumentado para una planta de tamaño dado. Además de estas ventajas el proceso de la invención proporciona por primera vez, un medio de salvar un problema que ha entorpecido los intentos previos de desarrollar un proceso continuo para la condensación ácido de anilina y formaldehído. Así, se ha observado hasta ahora, que el juntar corrientes de anilina y formaldehído en presencia de ácido, generalmente aumenta la deposición de cantidades apreciables de material sólido de la solución. La causa exacta de esta deposición y la composición química del material así depositado, no está completamente explicado. Sin embargo, dicho problema de deposición ha sido de gravedad suficiente para dar como resultado la obstrucción rápida de tubería y zonas estrechadas de los recipientes de reacción y semejantes. Tal obstrucción produjo rápidamente la cesación de los procesos hasta ahora inventados y previnieron que dichos procesos se puedan practicar en una base realmente continua.

Hemos encontrado ahora, en contraste a los procesos de los antecedentes en la materia que el proceso de la presente invención puede practicarse continuamente durante períodos prolongado de tiempo



1
sin que tenga lugar, en los recipientes de reacción, ninguna cantidad sustancial de deposición sólida. Esto representa un beneficio útil y muy inesperado que es adicional a todos los beneficios anteriormente indicados.

5
Los siguientes ejemplos describen la manera y proceso de preparar y usar la invención y expone el mejor modo contemplado por los inventores para llevarla a cabo pero no deben considerarse como límites de la misma.

10
EJEMPLO 1

Se llevó a cabo, como sigue, un proceso continuo para la producción de una mezcla de polifenil poliaminas enlazadas con polimetileno, conteniendo aproximadamente 70 por ciento en peso de di-(aminofenil)metano.

15
El aparato empleado fue el siguiente. La boquilla mezcladora empleada para mezclar la corriente anilina-ácido clorhídrico y la corriente de formaldehído fue del tipo descrito en la Patente de E.U.A. 3,154,103. La boquilla mezcladora se montó por medio de un reborde y arandela a uno de los extremos de un reactor tubular continuo de tubo de 1 pulgada teniendo un largo total de 150 pies. Dicho reactor estaba compuesto de secciones cortas de tubo montadas una encima de la otra en una hilera vertical con apropiadas secciones acodadas para proporcionar un tubo arrollado en espiral continuo. La abertura de salida del reactor tubular se conectó por una válvula de control y conducto a un anillo de recirculación que contenía una bomba centrífuga,
20
25
intercambiador de calor y un tanque forrado Kynar de 500 galones de
30



capacidad. El conducto de salida del anillo de recirculación controlado por una válvula adecuada, llevaba a través de un intercambiador de calor a un segundo reactor tubular continuo. El último se fabricó de tubos de acero de 3 pulgadas y estaba constituido de secciones de tubo montado en unahilera vertical conectados por codos para dar un tubo continuo de un largo total de aproximadamente 12,000 pies. El reactor se rodeo por un baño de calor. La salida de dicho reactor controlada por una válvula, se conectó con un intercambiador de calor y de ahí a un tanque de neutralización y separación para recuperación del producto.

Al llevar a cabo el proceso de la invención en el aparato antedicho, la alimentación de la corriente anilina-ácido clorhídrico se hizo en una solución acuosa conteniendo 49.1 partes en peso de anilina y 15.7 partes en peso de cloruro de hidrógeno por 100 partes en peso de solución. La corriente de alimentación de formaldehído fue una solución acuosa al 37% en peso de formaldehído. La corriente de anilina-ácido clorhídrico, a una temperatura de 35°C a 50°C se alimentó inicialmente a la boquilla mezcladora a 10.2 partes en volumen por minuto. La corriente de formaldehído a alrededor de 30°C se alimentó simultáneamente a la boquilla mezcladora a una velocidad inicial de 2.163 partes en volumen por minuto. La temperatura en el reactor tubular inicial se ajustó de modo que la temperatura de la mezcla de reacción salía de la abertura de salida y pasaba al anillo de recirculación y enfriamiento a alrededor de 70°C. El tiempo de estadía promedio en el reactor tubular inicial se mantuvo a aproxima-



1 damente 32 segundos. La temperatura promedio de la mezcla de reac-
ción en el anillo de recirculación y enfriamiento se mantuvo a 35°C
con una velocidad de flujo en dicho anillo de recirculación de 400
partes en volumen por minuto. La velocidad de flujo de la mezcla de
5 reacción en dicho anillo y la velocidad correspondiente de flujo de
la mezcla de reacción fuera de dicho anillo, se mantuvo a 12.36 partes
en volumen por minuto.

La temperatura de la mezcla de reacción entrando en la
ZONA DE REACCION FINAL se ajustó a 66°C por pasaje a través de un
10 intercambiador de calor. La temperatura de la mezcla de reacción
en el reactor tubular final se mantuvo a unos 58°C. El tiempo de
estadía promedio de la mezcla de reacción en el segundo reactor tu-
bular fue aproximadamente 400 minutos y la velocidad de flujo del
15 producto de dicho reactor se mantuvo a 12.36 partes en volumen por
minuto. El producto tomado de dicho reactor se enfrió a 50°C y lue-
go se neutralizó con el agregado de un exceso de solución de hidróxi-
do de sodio acuoso. La capa orgánica se separó y se trató en un eva-
porador separador para eliminar el exceso de anilina. El producto
20 poliamina así obtenido se sometió al análisis para determinar el
contenido de di(aminofenil)metano y el contenido del isómero 4,4' de
dicho di(aminofenil)metano.

El proceso se continuó durante un total de 2 1/2 días. A
las dieciseis horas de comenzar las operaciones, la velocidad de la
25 alimentación de formaldehido se aumentó a 2.22 partes en volumen por
minuto y la temperatura de la mezcla de reacción que abandonaba el



384268 2521

1 reactor tubular inicial se observó entonces que era 67°C. A las
veinte y ocho horas después de comenzada la operación, la velocidad
de alimentación del formaldehído se aumentó a 2.226 partes en volu-
men por minuto. La temperatura de la mezcla de reacción, abandonan-
do el reactor tubular inicial en ese momento, se observó ser 72°C.
5 A las cuarenta y cuatro horas después de comenzada la operación, la
velocidad de alimentación de la corriente anilina-ácido clorhídrico
se redujo a 9.12 partes en volumen por minuto y la de la corriente
de formaldehído se redujo a 2.016 partes en volumen por minuto.

10

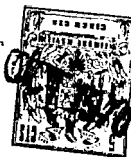
La siguiente tabla muestra los datos analíticos obtenidos
en las muestras del producto poliamina en diversas etapas del pro-
ceso anterior.

TABLA I

	<u>Momento de Tomar Muestras</u> <u>(horas después de comenzar)</u>	<u>Diamina %</u>	<u>Isómero 4,4' - %</u>
15	7.75	68	98.5
	15.75	69.5	98.4
	23.75	71.5	98.0
	31.75	70.0	97.8
20	39.75	68	98.5
	47.75	70.8	98.4
	55.75	68.3	98.9

Ejemplo 2

25 Un proceso continuo para la producción de una mezcla de
polifenil poliaminas enlazadas con polimetileno, conteniendo aproxi-
madamente 37 por ciento a 48 por ciento en peso de di(aminofenil)-



1 metano se llevó a cabo como sigue.

5 El aparato empleado fue el descrito en el EJEMPLO 1 con la excepción de que (a) la boquilla mezcladora allí usada se reemplazó por una mezcladora del tipo mostrado en la Figura 2, pero teniendo multiples tubos inyectoros (10); (b) la ZONA DE REACCION INICIAL (6) se cambió por un tubo de 20 pies y 3/4 de pulgada de diámetro y tubos en serie de 140 pies por 1 pulgada y (c) una sección de 4,000 pies de tubo de 3 pulgada se usó como ZONA DE RETENCION entre la ZONA DE ENFRIAMIENTO y la ZONA DE REACCION FINAL (Figura 3).

10 La corriente de alimentación anilina-ácido clorhídrico fue una solución acuosa conteniendo 54.8 partes en peso de anilina y 12.0 partes en peso de cloruro de hidrógeno por 100 partes en peso de solución. La corriente de alimentación de formaldehído fue una solución acuosa de formaldehído al 37 por ciento en peso.

15 La velocidad de alimentación de anilina-ácido clorhídrico fue 20.0 partes en volumen por minuto y la velocidad de alimentación de formaldehído varió de 5.15 a 5.4 (promedio 5.28) partes en volumen por minuto. La temperatura de la corriente de alimentación fue alrededor de 35°C a 50°C. La temperatura promedio de la mezcla de reacción saliendo del reactor tubular inicial fue 71°C. El tiempo de estadía promedio en el reactor tubular inicial fue 14 segundos, la temperatura promedio de la mezcla de reacción en el anillo de recirculación y enfriamiento fue 40°C, la velocidad de flujo en el anillo de recirculación fue 400 partes en volumen por minuto y la velo-



1

cidad de flujo de la mezcla de reacción en dicho anillo y fuera de dicho anillo fue 25.28 partes en volumen por minuto.

5

La temperatura de la mezcla de reacción abandonando la ZONA DE RETENCION fue 63°C y el tiempo de estadía en la ZONA DE RETENCION fue unos 55 minutos. La temperatura se elevó a 71°C en un intercambiador de calor y la temperatura de la mezcla de reacción en la ZONA DE REACCION FINAL se mantuvo a 82°C. El tiempo de estadía promedio en la ZONA DE REACCION FINAL fue 165 minutos y la velocidad de flujo del producto de dicho reactor fue 25.28 partes en volumen por minuto. El producto tomado del reactor final se enfrió y se procesó como se describió en el EJEMPLO 1. La tabla siguiente muestra los datos analíticos obtenidos en las muestras del producto poliamina en diversas etapas del proceso anterior.

10

TABLA II

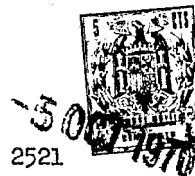
15

<u>Momento de Tomar Muestras</u> <u>Después de Comenzar el Proceso (hrs.)</u>	<u>Diamina %</u>	<u>Isómero 4,4'-%</u>
4	44.0	98.7
12	41.7	99.0
20	37.0	99.6
28	40.2	98.9
32	48.3	99.2
44	44.8	98.9
54	44.6	99.2
60	46.2	99.0
68	47.1	99.0
76	44.4	99.0
86	44.0	99.1

20

25

30



EJEMPLO 3

Como una continuación del proceso descrito en el EJEMPLO 2, las corrientes de alimentación de anilina-ácido clorhídrico y formaldehído se cambiaron sin una sesación para producir una mezcla de polifenil poliaminas enlazadas con polimetileno conteniendo aproximadamente 64 por ciento a 69 por ciento en peso de di(aminofenil)-metano.

La corriente de alimentación anilina-ácido clorhídrico fue una solución acuosa conteniendo 48.6 partes en peso de anilina y 15.1 partes en peso de cloruro de hidrógeno por 100 partes en peso de solución. La corriente de alimentación de formaldehído fue solución acuosa de formaldehído al 37 por ciento en peso.

La velocidad de alimentación anilina-ácido clorhídrico fue inicialmente 20.0 partes en volumen por minuto y la velocidad de alimentación de formaldehído fue inicialmente 3.84 partes en volumen por minuto. La temperatura de la corriente de alimentación fue alrededor de 35°C a 50°C. Después de 20 horas las velocidades de alimentación se redujeron a 15 y 2.81 partes en volumen por minuto respectivamente y la corriente de formaldehído se redujo posteriormente a 2.74 partes en volumen por minuto después de 24 horas. En el momento en que se redujeron las velocidades de alimentación hacia la ZONA DE REACCION INICIAL (20 horas), se activó una ZONA DE REACCION INICIAL paralela a 2/3 de estas velocidades de alimentación y alimentó a las mismas ZONA DE ENFRIAMIENTO, ZONA DE RETENCION Y ZONA DE REACCION FINAL. La temperatura de la mezcla de reac-



1

ción emergiendo del reactor tubular inicial promedió 62°C, la temperatura promedio de la mezcla de reacción en el anillo de recirculación y enfriamiento fue 40°C, la velocidad de flujo del anillo de recirculación fue 400 partes en volumen por minuto. En el estado

5

constante las partes en peso del flujo entre las secciones de reacción fueron iguales a la suma de las corrientes de alimentación anilina-ácido clorhídrico y formaldehído. La temperatura de la mezcla de reacción abandonando la ZONA DE RETENCION fue alrededor de 60°C.

10

La temperatura se elevó a 71°C en el intercambiador de calor y la temperatura de la mezcla de reacción en la ZONA DE DE REACCION FINAL se mantuvo a alrededor de 80°C. El producto tomado de la ZONA DE REACCION FINAL se enfrió y se procesó como se describió en el EJEMPLO

15

1. La Tabla siguiente muestra los datos analíticos, velocidades de alimentación y tiempos de estadía en las diversas etapas del proceso anterior.

20

25

30

TABLA III

Tiempo Transcurrido (hr.)	Tiempo de Estadía							Isómero 4,4'-%
	Anilina-HCl Velocidad de Alimentación Partes/Min.	Velocidad de Alimentación Formaldehido Partes/Min.	Zona de Reacción Inicial Segundos	Zona de Retención Minutos	Zona de Reacción Final Minutos	Diamina %		
0	20	3.84	17.0	59.0	177	-	-	
12	20	3.84	17.0	59.0	177	68.0	98.8	
16	20	3.78	-	-	-	-	-	
20	15 ⁽¹⁾	2.81 ⁽¹⁾	-	-	-	64.0	98.5	
24	15	2.74	23.0	48.0	144	-	-	
28	15	2.74	23.0	48.0	144	65.3	99.0	
36	15	2.74	23.0	48.0	144	69.3	98.6	
44	15	2.74	23.0	48.0	144	67.8	98.5	

(1) Se Comenzó la segunda ZONA DE REACCION INICIAL en paralelo con este reactor a las mismas relaciones de alimentación y 2/3 de estas relaciones de alimentación. El efluente de reacción de ambos reactores se fusionó en la ZONA DE ENFRIAMIENTO.





Ejemplo 4

Un proceso continuo para la producción de una mezcla de poli-fenil poliaminas enlazadas con polimetileno conteniendo aproximadamente 64 por ciento a 72 por ciento en peso de di(aminofenil)metano se llevó a cabo como sigue.

El aparato empleado fue aquel descrito en el Ejemplo 2.

La corriente de alimentación de anilina ácido clorhídrico fue una solución acuosa conteniendo 47.7 partes en peso de anilina y 15.0 partes en peso de cloruro de hidrógeno por 100 partes en peso de solución. La corriente de alimentación del formaldehído fue una solución de formaldehído acuoso al 37 por ciento en peso.

La velocidad de alimentación anilina-ácido clorhídrico promedió 18.7 (fluctuó de 14.2 a 19.2) partes en volumen por minuto y la velocidad de alimentación de formaldehído promedió 3.58 (fluctuó de 2.75 a 4.2) partes en volumen por minuto. La temperatura de la corriente de alimentación fue alrededor de 35°C a 50°C. La temperatura promedio de la mezcla de reacción emergiendo del reactor tubular inicial fue 56°C. El tiempo de estadía promedio en el reactor tubular inicial fue 18 segundos, la temperatura promedio de la mezcla de reacción en el anillo de recirculación y enfriamiento fue 40°C, la velocidad de flujo en el anillo de recirculación fue 400 partes en volumen por minuto y la velocidad de flujo de la mezcla de reacción en dicho anillo y fuera de dicho anillo fue 22.28 partes en volumen por minuto.

La temperatura de la mezcla de reacción en la ZONA DE RETENCION fue unos 58°C y el tiempo de estadía en la ZONA DE RETENCION fue



unos 63 minutos. La temperatura se elevó a 72°C en un intercambiador de calor y la temperatura de la mezcla de reacción en la ZONA DE REACCIÓN FINAL se mantuvo de unos 77°C a 79°C. El tiempo de estadía promedio en la ZONA DE REACCIÓN FINAL fue 189 minutos y la velocidad de flujo de producto saliendo de dicho reactor fue 22.28 partes en volumen por minuto. El producto recogido del reactor final se enfrió y procesó como se describió en el EJEMPLO 1. La Tabla IV siguiente muestra los datos analíticos obtenidos en las muestras del producto poliamina en diversas etapas del proceso anterior.

TABLA IV

<u>Momento (hrs.) de Tomar Muestras Después de Comenzar el Proceso</u>	<u>Diamina %</u>	<u>Isómero 4,4'-%</u>
0	-	-
6	64.0	98.8
14	72.2	98.4
22	70.1	98.9
30	65.8	99.0
38	70.3	98.6
44	71.3	98.7
54	71.0	98.4
60	69.6	98.4
68	71.3	98.3
76	67.6	98.0
82	68.8	98.5
94	70.8	98.5
100	71.0	98.7



1

TABLA IV

	<u>Momento (hrs.) de Tomar Muestras Después de Comenzar el Proceso</u>	<u>Diamina %</u>	<u>Isómero 4,4'-%</u>
	106	71.0	98.4
5	118	71.7	99.1
	124	69.2	98.6
	134	72.0	98.7
	140	71.7	99.2
	148	70.8	99.3
10	156	69.8	98.5
	166	71.7	99.2
	172	72.0	98.2
	180	70.6	98.6

15

N O T A . -

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento continuo para la preparación de poliaminas enlazadas con metileno conteniendo di(aminofenil) metano que tiene un contenido elevado del isómero p,p', ca -
20 racterizado porque consiste en las etapas de:

entremezclar intimamente en la abertura de entrada de un reactor tubular continuo, a una temperatura de unos ___
25 0°C a unos 60°C, corrientes fluidas que fluyen rápidamente de clorhidrato de anilina acuoso y formaldehido acuoso, en la proporción de unos 4.0 mols a unos 1.5 mols de anilina

30

384268



1

por mol de formaldehido;

5

causar que dichas corrientes fluidas entre-
mezcladas fluyan por dicho reactor tubular a una velo-
cidad tal que prácticamente no se produzca mezclado por
retorno mientras se mantiene la temperatura de la mez-
cla de reacción en dicho reactor tubular por debajo de
unos 75°C;

10

pasar continuamente dicha mezcla de reacción
de la abertura de salida de dicho reactor tubular a una
zona de enfriamiento en la cual dicha mezcla de reac-
ción se recircula continuamente de modo de mantener la
temperatura de dicha mezcla de reacción por debajo de
unos 60°C pero encima de la temperatura a la cual se se-
para material sólido de dicha mezcla;

15

retirar continuamente mezcla de reacción de di-
cha zona de enfriamiento a una velocidad correspondiente
a aquella en la cual se alimenta mezcla de reacción de
dicho reactor tubular a dicha zona de enfriamiento;

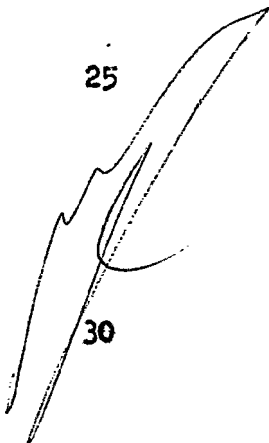
20

pasar continuamente mezcla de reacción que sa-
le de dicha zona de enfriamiento a una zona de reacción
final en la cual la temperatura de la mezcla de reac-
ción se mantiene dentro de los márgenes de unos 60°C
a unos 120°C; y

25

retirar continuamente de dicha zona de reac-
ción final una mezcla de polifenil poliaminas enlaza-

30





1

das con metileno a una velocidad correspondiente a aquella en la cual la mezcla de reacción intermedia ria pasa de dicha zona de enfriamiento a la zona de reacción final.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de permanencia pro medio en dicho reactor tubular en la primera etapa de dicho proceso es menor de 120 segundos.

10

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de las soluciones de clorhidrato de anilina y formaldehído acuoso en la primera etapa de dicho proceso, se lleva a cabo en con diciones que dan lugar a un flujo turbulento en, por lo menos, la primera porción de dicho reactor tubular.

15

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de permanencia pro medio en dicha zona de enfriamiento fluctúa de unos 4 minutos a unos 50 minutos.

20

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la zona de reacción final consiste de un reactor tubular continuo.

25

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reacción se pa

30



384262

1

sa de dicha zona de enfriamiento a dicha zona de reac
 ción final por una zona de retención en donde dicha
 mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de
 unos 40°C a unos 70°C durante un tiempo de permanen
 cia promedio de unos 30 minutos a unos 240 minutos.

5

7.- Procedimiento según la reivindicación
 6, caracterizado porque dicha zona de retención con
 siste de un tubo continuo por el cual fluye la mez-
 cla de reacción continuamente en su camino hacia la
 zona de reacción final.

10

8.- Procedimiento según la reivindicación
 1, caracterizado porque la mezcla de polifenil poli
 aminas enlazadas con metileno retiradas de dicha zo
 na de reacción final, se enfrían y neutralizan antes
 de recuperar las polifenil poliaminas enlazadas con
 metileno en la misma..

15

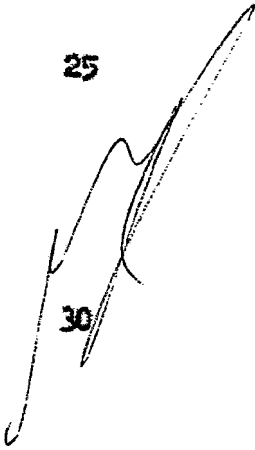
9.- Procedimiento continuo para preparar
 polifenil poliaminas enlazadas con metileno conte
 niendo unos 70 por ciento en peso de di(amino-fenil)
 metano que tiene un contenido del isómero 4,4' de _
 por lo menos, 98 por ciento en peso, según las rei
 vindicaciones precedentes, caracterizado porque con
 siste en las etapas de:

20

entremezclar íntimamente en la abertura
 de entrada de un reactor tubular continuo, a una

25

30





1

temperatura de unos 0°C a unos 60°C, corrientes fluidas que fluyen rápidamente de clorhidrato de anilina acuoso y formaldehido acuoso en las proporciones de unos 2.2 mols de anilina por mol de formaldehido;

5

causar que dichas corrientes fluidas entre mezcladas fluyan por dicho reactor tubular a una velocidad tal que no se presente prácticamente mezclado por retorno, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción en dicho reactor tubular por debajo de unos 75°C;

10

pasar continuamente dicha mezcla de reacción de la abertura de salida de dicho reactor tubular a una zona de enfriamiento en la cual dicha mezcla de reacción se recircula continuamente de modo de mantener la temperatura de dicha mezcla de reacción debajo de unos 60°C pero encima de la temperatura a la cual se separa material sólido de dicha mezcla;

15

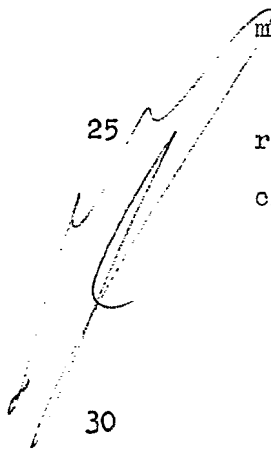
retirar continuamente mezcla de reacción de dicha zona de enfriamiento a una velocidad correspondiente a aquella a la cual se alimenta mezcla de reacción de dicho reactor tubular a dicha zona de enfriamiento;

20

pasar continuamente mezcla de reacción retirada de dicha zona de enfriamiento a una zona de reacción final en la cual la temperatura de la mezcla de

25

30





1

- 36-

2521

reacción se mantiene dentro de los márgenes de unos 60°C a unos 120°C; y

5

retirar continuamente de dicha zona de reacción final una mezcla de polifenil poliaminas enlazadas con metileno a una velocidad correspondiente a aquélla en la cual la mezcla de reacción intermedia-
ria pasa de dicha zona de enfriamiento a la zona de reacción final.

10

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el contenido de agua total en la mezcla de reacción inicial que entra a dicho reactor tubular es de unos 4 a unos 7 mols por mol de anilina.

15

11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la mezcla de reacción se pasa de dicha zona de enfriamiento a dicha zona de reacción final por una zona de retención en donde dicha mezcla de reacción se mantiene de unos 40°C a unos 70°C durante un tiempo de permanencia promedio de unos 30 minutos a unos 240 minutos.

20

12.- Procedimiento continuo para la preparación de polifenil poliaminas enlazadas con metileno conteniendo unos 50 por ciento en peso de di(aminofenil) metano que tiene un contenido de isómero 4,4' de por lo menos 98 por ciento en peso, según las reivindicaciones

25

30



1

precedentes, caracterizado porque consiste en las etapas de:

5

entremezclar intimamente en la abertura de entrada de un reactor continuo, a una temperatura de unos 0°C a unos 60°C, corrientes fluidas que fluyen rápidamente de clorhidrato de anilina acuoso y formaldehído acuoso en las proporciones de 1.66 mols de anilina por mol de formaldehído;

10

causar que dichas corrientes fluidas entremezcladas fluyan por dicho reactor tubular a una velocidad tal que no se presente prácticamente mezclado por retorno mientras se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción en dicho reactor tubular por debajo de unos 75°C;

15

pasar continuamente dicha mezcla de reacción de la abertura de salida de dicho reactor tubular a una zona de enfriamiento en la cual dicha mezcla de reacción se recircula continuamente de modo de mantener la temperatura de dicha mezcla de reacción por debajo de unos 60°C pero encima de la temperatura a la cual se separa material sólido de dicha mezcla;

20

Separar continuamente mezcla de reacción de dicha zona de enfriamiento a una velocidad correspondiente a aquélla en que se alimenta mezcla de reacción de dicho reactor tubular a dicha zona de enfriamiento;

25

pasar continuamente mezcla de reacción separada de dicha zona de enfriamiento a una zona de reacción final

30

384268

- 5 OCT 1970

- 38 -

1 en la cual la temperatura de la mezcla de reacción se man-
tiene entre los márgenes de 60°C a unos 120°C; y

retirar continuamente de dicha zona de reacción fi-
nal una mezcla de polifenil poliaminas enlazadas con metile-
5 no a una velocidad correspondiente a aquella en que la mez-
cla de reacción intermediaria pasa de dicha zona de enfria-
miento a la zona de reacción final.

10 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, ca-
racterizado porque el contenido de agua total de la mezcla
de reacción inicial que entra a dicho reactor tubular es de
unos 4 a unos 7 mols por mol de anilina.

15 14.- Procedimiento según la reivindicación 12, ca-
racterizado porque la mezcla de reacción pasa de dicha zona
de enfriamiento a dicha zona de reacción final por una zona
de retención en donde dicha mezcla de reacción se mantiene
de unos 40°C a unos 70°C durante un tiempo de permanencia
promedio de unos 30 minutos a unos 240 minutos.

20 15.- "Procedimiento continuo para la preparación
de polifenil poliaminas enlazadas con metileno".

Según se describe y reivindica en la presente me-
moría descriptiva, ilustrada en los planos adjuntos, la cual
consta de treinta y ocho hojas foliadas y escritas a máquina
por una sola de sus caras.

Madrid, a

- 5 OCT 1970

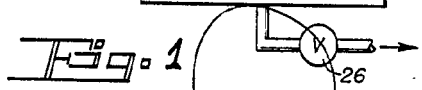
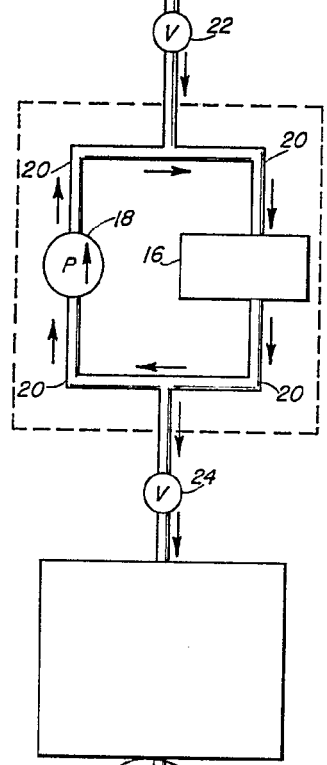
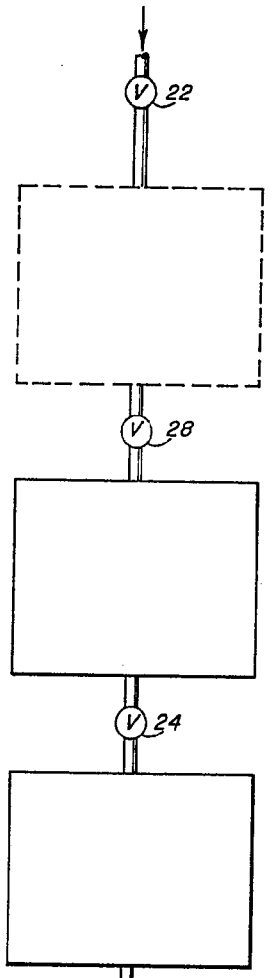
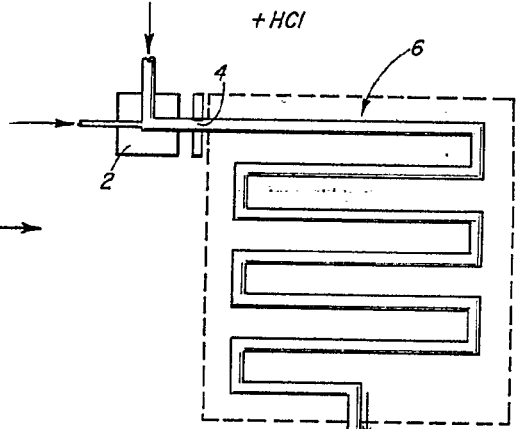
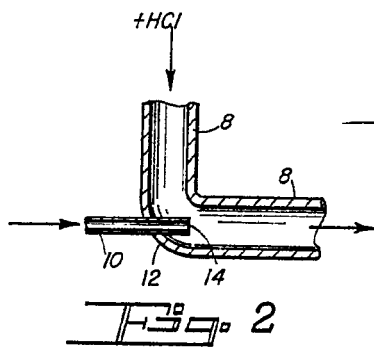
CARLOS ROEM

P.P.

25

30

304260



ESCOMA VITRUBLE

CARLOS ROEB

P. E.