

15 MAR 1974
401812

PATENTE DE INVENCION

Le A 13 670-Sp.

401812

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIAMINO-DIARILMETANOS Y POLIAMINO-POLIARILMETANOS.

Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Republica Federal Alemana.

Int. Cl. CO7C

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de di- y poliaminas aromáticas mediante reacción de aminas aromáticas que tienen como mínimo una posición orto o para libre, con formaldehído. Los productos de este tipo

5.

POOR QUALITY

401812 - 2 -



son excelentemente adecuados para la obtención de poli-
amidas, poliuretanos y resinas epoxi.

5. Como es sabido, la condensación de anilinas
con formaldehído para dar diamino-diarilmetanos y poliamino-
no-poliarilmetanos se efectúa en presencia de ácidos,
especialmente de ácido clorhídrico. Este tiene un efecto
fuertemente corrosivo y además se ha de lavar y neutrali-
zar en ulteriores etapas de elaboración, por lo que se
pierde del proceso y conduce, como efecto final, a impu-
rificaciones de las aguas residuales.

10. Por esta razón, se ha intentado efectuar esta
reacción con ácidos sólidos, tales como arcillas acti-
vadas con ácidos e intercambiadores de iones. Aquí se
presentan sin embargo otras dificultades; así, debería
trabajarse, a ser posible, en ausencia de agua para que
15. la reacción se pueda completar en tiempos económicamente
cortos. Sin embargo, se necesitan tiempos de hasta 10 - 20
horas y los catalizadores se han de retirar esmeradamen-
te y, después de un determinado tiempo, se han de reno-
var o regenerar (véase publicación de solicitud de paten-
te alemana DAS 1.179.945 y DOS 1.493.431).

20. También se ha propuesto catalizar la conden-
sación de anilinas y formaldehído con sales, tales como
NaCl y NH_4Cl . Estas sales implican asimismo una corrosión.
25. O bien se retiran por lavado o, ya que esto significa
un gasto adicional, se dejan frecuentemente en el pro-
ducto de reacción donde, o bien en las ulteriores etapas
de elaboración originan fuertes corrosiones en el mate-
rial de los recipientes, o en los materiales a los cuales
30. se elaboran normalmente los productos de reacción.

401812



- 3 -

En los procedimientos conocidos se obtienen preferentemente aminas aromáticas p-sustituidas que cristalizan con facilidad. Para la ulterior elaboración se desearían, sin embargo, productos líquidos a temperatura ambiente.

5. Se ha descubierto ahora que las dificultades y desventajas arriba mencionadas se pueden eliminar si la reacción de las anilinas con el formaldehído se efectúa sin catalizador alguno, a temperaturas superiores a 200°C. Se obtienen, con unos tiempos de reacción extraordinariamente cortos, del orden de unos pocos minutos, unas mezclas de reacción libres de sustancias extrañas, no corrosivas, que se pueden elaborar inmediatamente por destilación pudiéndose separar simultáneamente el agua. Las mezclas de diaminas así formadas poseen una composición tan favorable que prácticamente no cristalizan a temperatura ambiente. Los rendimientos en mezclas de diamina-
10. -poliamina son buenos hasta muy buenos.

15. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de diamino-
20. -diarilmetanos y poliamino-poliarilmetanos por condensación de formaldehído con aminas aromáticas, que se caracteriza porque los productos de partida puros se calientan a temperaturas superiores a 200°C. Puros, en el sentido de la invención, son los productos de partida que
25. no contienen ácidos ni sales.

- Es muy sorprendente que la reacción con las sustancias puras puede ser llevada a cabo. Esto se opone a las opiniones sobre el desarrollo de la reacción y en especial la transposición de N,N'-metilendianilinas a
30. diamino-diarilmetanos enlazados en el núcleo, que se cree



es catalizada por ácidos o bien sales. Tampoco era de esperar que en el procedimiento de la presente invención se obtuviese una distribución de isómeros tan favorable para la ulterior elaboración industrial.

5. La reacción se efectúa a temperaturas entre 200° - 350°C, preferentemente a 220 - 300°C, convenientemente, en recipientes de presión, bajo autopresión. Con aminas de punto de ebullición muy alto se puede trabajar también a presión normal.

10. El tiempo de reacción no es muy crítico y puede oscilar entre algunos minutos y varias horas. Solo influencia ligeramente la proporción entre las di- y poliaminas y la proporción de los diaminoisómeros entre sí. La proporción molar entre los participantes en la reacción

15. amina/formaldehído depende de la proporción de di- o bien poliaminas deseadas en el producto de reacción y oscila aproximadamente entre 30:1 y 1:1, preferentemente entre 20:1 y 3:1.

20. La reacción se puede realizar fácilmente en forma discontinua, pero ofrece, debido a los tiempos de reacción breves y como solo se han de alimentar y extraer productos líquidos, unas condiciones previas idóneas para el modo de trabajo continuo. Aquí se puede desarrollar la reacción en un serpentín calentado y conducirse el producto de reacción directamente a una columna de destilación y fraccionarse bajo aprovechamiento del calor alimentado a la mezcla y el calor de la reacción.

25.

30. El agua de reacción, o bien el agua agregada con la formalina, se puede retirar pero también dejar en la mezcla sin influenciar con ello la velocidad de reacción

401812

- 5 -



contrario al procedimiento que trabaja con catalizadores sólidos.

Productos de partida adecuados para el procedimiento de la presente invención son:

5. a) aminas aromáticas, como mínimo con una posición orto o para libre, que no deben contener más de un sustituyente de segundo orden, tal como ciano, nitro, carboxi. Especialmente adecuados son la anilina, las alquilanilinas preferentemente con 1-8 átomos de carbono en el resto alquilo, pudiendo los restos alquilo en el grupo amino y/o en el núcleo aromático presentarse como sustituyentes, tales como N-metilanilina, N,N-dimetilanilina, o-toluidina, 2,6-dimetilanilina, m-propilanilina, o-butilanilina, haloanilinas, preferentemente cloro- o bromoanilinas, tales como o-cloroanilina, m-bromoanilina, fenoxi- y alcoxi-anilinas, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alcoxi, tal como o-metoxi- ó o-fenoxianilina, además ésteres de ácido antranílico, difenilamina, naftilamina, o-fenilendiamina,
10. b) formaldehído como tal, o en forma de formaldehído polímero, por ejemplo, paraformaldehído, en solución acuosa (formalina) y como metilal.
- 15.
- 20.

Ejemplo 1

- Se calientan 1.000 g de anilina (recién destilada) y 30 g de paraformaldehído, en un autoclave limpio, de acero, de 2 litros de capacidad, bajo agitación y N₂ durante 2 horas a 280°C. Después de separar por destilación el agua y la anilina, quedan 163 g de un residuo marrón, viscoso, que se separa por destilación en una parte que destila a 187-220°/0,3-0,5 Torr (139 g) que,
- 25.
- 30.

401812

- 6 -

según el análisis de resonancia magnética nuclear, representa la mezcla de diaminodifenilmetanos isómeros y un residuo resinoso de poliaminas (23 g). El rendimiento, referido al CH_2O , en diaminas, asciende a un 70 % de la teoría; en di- y poliaminas a un 85 % de la teoría.

5.

Ejemplo 2

Se hacen reaccionar 1.000 g de anilina y 86 g de formalina al 35 %, como en el ejemplo 1. Después de separar por destilación la anilina y el agua se obtienen 168 g de un residuo marrón, viscoso, no cristalizado, que según el análisis por cromatografía de gases se compone de un 13 % de 2,2'-diamino-difenilmetano, un 37 % de 2,4'-diamino-difenilmetano, un 40 % de 4,4'-diamino-difenilmetano y un 10 % de poliamina. El rendimiento, referido al CH_2O , en di- y poliaminas, asciende a un 87 % de la teoría.

10.

15.

Ejemplo 3

El preparado según el ejemplo 1 se mantiene durante 2 horas a 250°C. Se obtienen 174 g de un producto libre de agua y de anilina que según el análisis por cromatografía de gases, se compone de un 20,8 % de 2,2'-diamino-difenilmetano, un 34,4 % de 2,4'-diamino-difenilmetano, un 34,4 % de 4,4'-diamino-difenilmetano, un 9,4 % de poliaminas y que no cristaliza. El rendimiento en aminas asciende a un 91 % de la teoría.

20.

25.

Ejemplo 4

El preparado según el ejemplo 2 se mantiene durante 5 horas a 280°C. Se obtienen 163 g de residuo libre de anilina y de agua que, por destilación en alto vacío, se separa en 27 g de residuo resinoso y 136 g de

30.

401812

- 7 -



5. parte volátil. El destilado contiene un 10 % de 2,2'-diamino-difenilmetano, un 40,5 % de 2,4'-diamino-difenilmetano, un 41 % de 4,4'-diamino-difenilmetano, un 8,5 % de poliamina. El rendimiento en di- y poliamina asciende a un 86 % de la teoría.

Ejemplo 5

10. Se repite la preparación según el ejemplo 1. Para excluir con toda seguridad cualquier traza de ácido se empleen paraformaldehído muy puro, anilina recién destilada y lavada con lejía sódica y agua destilada y un autoclave esmeradamente limpiado con lejía sódica y agua destilada.

15. Se obtienen 178 g de mezcla de aminas, libre de anilina y de agua, que, según el análisis por cromatografía de gases, contiene un 10,7 % de 2,2'-diamino-difenilmetano, un 44 % de 2,4'-diamino-difenilmetano, un 35 % de 4,4'-diamino-difenilmetano y un 9 % de poliamina.

Ejemplo 6

20. El preparado según el ejemplo 2, se calienta a 280°C y se deja enfriar inmediatamente. Se obtienen 185 g de una resina marrón clara, no cristalizada, de la siguiente composición: un 9,6 % de 2,2'-diamino-difenilmetano, un 36 % de 2,4'-diamino-difenilmetano, un 46 % de 4,4'-diamino-difenilmetano, y un 8 % de poliamina. El rendimiento asciende a un 96 % de la teoría.

25. La mezcla de diaminas obtenida por destilación seguía asimismo aún amorfa después de 2 semanas a temperatura ambiente.



Ejemplo 7

401812

5. Se hacen reaccionar 500 g de anilina (recién destilada) y 86 g de formalina al 35 %, como en el ejemplo 2. Se obtienen 163 g de un producto que, después de destilar, se compone de un 70 % de diamina y de un 30 % de poliamina. Rendimiento: 90 % de la teoría.

Ejemplo 8

10. Se hacen reaccionar 1.000 g de N-metilanilina (recién destilada) y 86 g de formalina al 35 %, como en el ejemplo 2. Se obtienen 215 g de un aceite viscoso marrón claro, no cristalizado que, después de destilar, se compone de 191 g de bis-N-metilamino-difenilmetanol (no cristalizable) y 24 g de poliamina. Rendimiento: 97 % de la teoría.

15. Ejemplo 9

20. Se hacen reaccionar 450 g de o-toluidina (recién destilada) y 40 g de formalina al 35 %, como en el ejemplo 2. Se obtienen 91 g de un producto que se compone de 80 g de bis-2-metilamino-difenilmetanos y 11 g de poliamina. Rendimiento: 90 % de la teoría.

Ejemplo 10

25. Se hacen reaccionar 650 g de N,N-dimetilanilina (recién destilada) y 56 g de formalina al 35 %, como en el ejemplo 2. Se obtienen 73 g de resina marrón, que se compone de 69 g de bis-N,N-dimetilamino-difenilmetano y 4 g de poliamina. Rendimiento: 46 % de la teoría.

NOTA

30.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

401812¹⁵



- 9 -

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 nº

5. P 21 18 490.7 de 16 de abril de 1971; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España. sobre: PROCEDIMIENTO
10. PARA LA OBTENCION DE DIAMINO-DIARILMETANOS Y POLIAMINO-POLIARILMETANOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de diamino-diarilmetanos y poliamin-poliarilmetanos, por reacción de compuestos amino aromáticos con formaldehido y/o donadores de formaldehido; caracterizado porque los participantes en la reacción mezclados se calientan, en ausencia de catalizadores, a temperaturas superiores a 200°C.
15. 2.- Procedimiento para la obtención de diamino-diarilmetanos y poliamino-poliarilmetanos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
20. Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

15 ABR. 1972

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJET
Re: El caso de la Casa Fernández