

404873

404873

404873  
PATENTE DE INVENCION

Le A 13 886-Spa.

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



14 JUL 1972

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

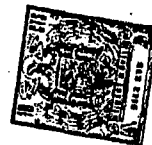
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIAMINODIARILMETANOS

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

Int. Cl.:	007C
-----------	------

En la patente británica 1.127.347 se describe un procedimiento para la transformación de poliaminopoliarilmetanos en diaminodiarilmetanos, mediante calentamiento de una mezcla de poliaminopoliarilmetanos y un monoarilmetano, en presencia de hidroccloruros de aminas aromá

5.



5. ticas como catalizadores. Este procedimiento del actual estado de la técnica exige, después de efectuada la reacción, un tratamiento alcalino, por ejemplo, con lejía sódica acuosa, separación de la fase acuosa y secado de la capa orgánica. Estas etapas adicionales, necesarias para la elaboración de los productos del procedimiento, exigen un considerable gasto en aparatos. Además, la fase acuosa que contiene siempre trazas de anilina no se puede evacuar sin perjudicar el ambiente, y por esta razón se ha de someter a una ulterior purificación costosa.

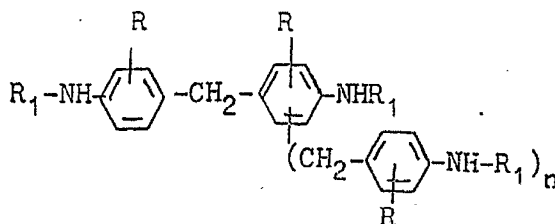
10. Estas desventajas se eliminan mediante la presente invención. Según se ha hallado sorprendentemente, se logra la transformación de poliaminopoliarilmetanos a diaminodiarilmetanos mediante reacción del poliaminopoliarilmetano con una monoarilamina en presencia de sustancias sólidas, de reacción ácida, insolubles en las aminas empleadas, como catalizador, que se pueden separar de la mezcla de reacción bien, al trabajar en forma discontinua, mediante un simple filtrado o bien, al trabajar en forma continua, sirven como fase estacionaria a través de la cual se conduce la mezcla de amina a reaccionar.

15. El procedimiento de la presente invención permite, además, la obtención de diaminodiarilmetanos ricos en 2,4'-isómeros, de manera que el procedimiento se puede emplear también para la transformación de 4,4'-diaminodiarilmetano en el correspondiente 2,4'-isómero.

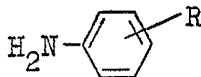
20. El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de diaminodiarilmetanos con una proporción más elevada de 2,4'-diaminodiarilmetano, mediante calentamiento de una mezcla de una poliarilamina de fór-
- 25.
- 30.



mula general:



5. en la que n representa un número entero de 0 a 8, R significa hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo aralquilo con 7 a 10 átomos de carbono y R<sub>1</sub> significa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, con una monoarilamina de fórmula general:

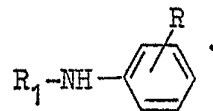


10. en la que R tiene el significado arriba indicado, en presencia de un catalizador de reacción ácida, caracterizado porque como catalizador se emplea una sustancia inorgánica, de reacción ácida, insoluble en las aminas empleadas, sólida, que no funde bajo las condiciones de reacción.
15. Bajo sustancias de reacción ácida se entienden aquí las sustancias que en medio acuoso se puedan valorar con lejía potásica.
20. La obtención de las mezclas de poliarilamina empleadas como producto de partida, de la fórmula general de arriba, se efectúa en forma conocida por condensación de aminas aromáticas con formaldehído, en presencia de cantidades equimolares o cantidades reducidas hasta proporciones catalíticas de ácidos inorgánicos u orgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido acético. La condensación de aminas aromáticas con formaldehído se puede efectuar también según métodos conoci-
- 25.



- dos, a temperatura elevada, en presencia de cantidades catalíticas de ácido y sales inorgánicas, tales como cloruro de sodio o también en presencia de dióxido de carbono. Según la proporción de anilina/formaldehído empleada, se forma
5. una mezcla con una elevada proporción de diaminodiarilmetanos o poliaminopoliarilmetanos. Todas estas mezclas con adecuadas como productos de partida para el procedimiento de la presente invención. También son adecuados los compuestos de
10. diaminodiarilmetano separados por destilación o los poliaminopoliarilmetanos que quedan como residuo de destilación y que contienen solo reducidas cantidades de compuestos de diaminodiarilmetano.

- Como amina de partida para la obtención de los poliaminopoliarilmetanos a emplear según la presente invención por condensación con formaldehído, son adecuadas las
15. arilaminas arbitrarias de fórmula general:



- en la que R significa hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo aralquilo con 7 a
20. 10 átomos de carbono y  $R_1$  significa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

- Ejemplos de tales aminas son anilina, o-, m-, p-cloroanilina, o-, m-, p-bromoanilina, o-, m- p-anisidina, o-, m-, p-fenetidina, o-, m-, p-toluidina, 2-etilanilina, 2-isopropilanilina, 2,6-dietilanilina, N-metilanilina, N-etilanilina, N-propilanilina, o-, m-, p-bencilanilina.
- 25.



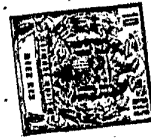
- Las mezclas de poliaminopoliarilmetanos a emplear preferentemente en el procedimiento de la presente invención, contienen hasta un 10 % en peso de poliaminopoliarilmetanos de dos núcleos, 20 - 60 % en peso de tres núcleos, 20 - 45 % en peso de cuatro núcleos y 5 - 20 % en peso de más núcleos.
5. En una forma especial de ejecución del procedimiento de la presente invención, se puede también partir de una mezcla de diaminodiarilmetanos compuesta principalmente del 4,4'-isómero lográndose una transformación de una parte considerable del 4,4'-isómero en el correspondiente 2,4'-isómero.
10. En esta forma especial de ejecución no sirve el procedimiento de la presente invención, por lo tanto, para la transformación de poliaminopoliarilmetanos en diaminodiarilmetanos, sino solamente para la transformación de 4,4'-isómeros en 2,4'-isómeros.
- 15.

Como monoarilaminas, que se emplean en mezcla con el poliaminopoliarilmetano obtenido por condensación de amina/formaldehído, son adecuadas las aminas primarias arbitrarias de fórmula general:



en la que R tiene el significado arriba indicado. Ejemplos de tales aminas son las aminas primarias arriba mencionadas.

25. En el procedimiento de la presente invención se emplean mezclas de aminas correspondientes en una proporción en peso de poliamina:monoamina de 1:0,1 a 1:5, especialmente de 1:0,3 a 1:3. La obtención de diaminodiarilmetanos mixtos, mediante empleo de diferentes aminas en la obtención de los condensados de amina/formaldehído o bien en



el procedimiento de la presente invención, es asimismo posible.

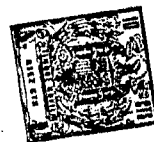
5. Los catalizadores a emplear en el procedimiento de la presente invención son sustancias arbitrarias de reacción ácida que son totalmente insolubles en las aminas que se emplean y que muestran un punto de fusión que se encuentra por encima de la temperatura que entra en consideración en el procedimiento de la presente invención. Catalizadores ácidos adecuados son, por ejemplo, los geles de ácido silícico-arcilla tales como montmorillonitas, zeolitas, tierras de blanco, bauxitas, bentonitas, previamente tratadas en forma ácida, pero también los óxidos de aluminio, los fosfatos de boro, los fosfatos de estaño, en caso dado bajo adición de óxidos de hierro, cromo, titanio o circonio. En la realización discontinua del procedimiento de la presente invención se emplea 1 a 50 % en peso, preferentemente 5 a 20 % en peso del catalizador, referido al poliaminopoliarilmetano empleado. El catalizador se recupera por filtración una vez terminada la reacción y puede ser empleado para otra carga.
10. En forma especialmente ventajosa se desarrolla el procedimiento de la presente invención sin embargo en forma continua, disponiéndose el catalizador, por ejemplo, en forma de bolas, cilindros o tabletas como fase estacionaria en un lecho fijo. El procedimiento según la presente invención se realiza a temperaturas de 150 a 400°C, preferentemente 250 a 350°C. Los tiempos de reacción en el procedimiento de trabajo discontinuo o bien el tiempo medio de residencia, al trabajar en forma continua, depende ampliamente de la clase del catalizador y de la temperatura de reacción. Se encuentra por lo general entre 1 minuto y 24 horas, en la mayoría
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



de los casos, sin embargo, entre 5 y 60 minutos.

- Al trabajar en forma discontinua se efectúa el procedimiento de la presente invención preferentemente en los autoclaves usuales. Terminada la reacción se puede retirar el catalizador por filtración y emplearse para una nueva carga. Sin embargo, es especialmente ventajoso desarrollar el procedimiento en forma continua. Aquí se dispone el catalizador, por ejemplo, en un tubo de presión calentado a la temperatura de reacción y la mezcla de poliaminopoliarilamina y monoarilamina se deja pasar por este catalizador ajustándose la presión de vapor de la monoarilamina. La mezcla de amina se puede conducir a través del tubo de reacción tanto desde abajo hacia arriba como desde arriba hacia abajo. Efectuada la reacción se separa por destilación primeramente la monoarilamina sin reaccionar, después se efectúa, en caso deseado, una elaboración destilativa de la mezcla de poliamina obtenida. Para aislar los diaminodiarilmetanos obtenidos en el procedimiento de la presente invención son adecuados todos los procedimientos de separación usuales. Con especial ventaja se emplea la destilación de capa delgada, ya que aquí la mezcla que queda, compuesta de homólogos de más núcleos, es especialmente cuidada y se puede reciclar de nuevo al procedimiento. También es posible expulsar del producto del procedimiento primero la anilina en una columna con vapor recalentado y separar la mezcla de aminas, que queda, mediante destilación de capa delgada en compuestos de diaminodiarilmetano y poliaminopoliarilmetanos.

- Como ya se ha mencionado al principio, el procedimiento de la presente invención permite la obtención de di-



aminodiarilmetanos ricos en 2,4'-isómeros. Por lo general, el contenido en 2,4'-diaminodiarilmetanos en las mezclas de isómeros de diaminodiarilmetano obtenibles según el presente procedimiento, se encuentra, sin embargo, entre un 40 y un 60 %.

5.

El procedimiento de la presente invención es especialmente interesante para la obtención de mezclas de isómeros de diaminodifenilmetano ricas en 2,4'-diaminodifenilmetano mediante la reacción según la presente invención de polifenil-poliaminas con anilina, ya que tales mezclas de isómeros de diaminodifenilmetano se pueden transformar por fosgenación en valiosas mezclas de diisocianatos. Tales mezclas de isómeros de diisocianato-difenilmetano ricas en 2,4'-isómeros se caracterizan por una tendencia a la cristalización reducida en comparación con el 4,4'-diisocianato-difenilmetano de fácil cristalización. Las aminas obtenibles según el procedimiento de la presente invención son además adecuadas para la obtención de poliureas o como endurecedores para resinas epoxi.

10.

15.

20.

#### Ejemplo 1

60 partes en peso de una mezcla de poliaminopolifenilmetanos de varios núcleos, con un contenido en diaminodifenilmetano inferior a un 1 % en peso, en poliamina de 3 núcleos de un 50,5 % en peso, en poliamina de 4 núcleos de un 43 % en peso y en poliaminas de más núcleos de un 6,5 % en peso, se disuelven en 145 partes en peso de anilina.

25.

Esta solución se calienta rápidamente a 270°C, en un autoclave, con 8,9 partes en peso de un catalizador de  $Al_2O_3/SiO_2$  ácido (Silica-Alumina LA-3P de la firma Ketjen, Amsterdam, con un contenido en  $Al_2O_3$  de un 13 %) y se agita duran-



te media hora a esta temperatura. Se ajusta una presión de 7 atmósferas. Después de haberse enfriado la mezcla de reacción, se separa por filtración el catalizador y la anilina en exceso se separa por destilación. Como residuo quedan

5. 65 partes en peso de poliamina con un contenido de un 55 % de diaminodifenilmetano que, en un 12 % se componían de 2,2'-diaminodifenilmetano, en un 59 % de 2,4'-diaminodifenilmetano y en un 29 % de 4,4'-diaminodifenilmetano.

#### Ejemplo 2

10. 60 partes en peso de una mezcla de poliaminopolifenilmetanos de varios núcleos, con un contenido en diaminodifenilmetano inferior a un 1 % en peso, en poliaminas de tres núcleos de un 55 % en peso, en poliaminas de 4 núcleos de un 36 % en peso y en poliaminas de más núcleos de un 8 %
15. en peso, se disuelven en 145 partes en peso de anilina. A la solución se le agregan 10 partes en peso de un catalizador de  $Al_2O_3/SiO_2$  (Silica-Alumina LA-3P de la firma Ketjen, Amsterdam, con un contenido en  $Al_2O_3$  de un 13 %) y la mezcla de reacción se calienta hasta hervir. Después de hervir durante 24 horas bajo reflujo se enfría la mezcla de aminas
20. y se separa el catalizador por filtración. Del filtrado se separa la anilina destilativamente. Como residuo quedan 60 partes en peso de poliaminas con un 40 % de diaminodifenilmetanol isómeros que se presentan en la siguiente distribución de isómeros:
- 25.

7 % de 2,2'-diaminodifenilmetano  
50 % de 2,4'-diaminodifenilmetano  
43 % de 4,4'-diaminodifenilmetano

#### Ejemplo 3

30. Una solución al 30 % de una mezcla de poliamino-



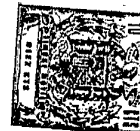
- polifenilmetanos con un contenido en diaminodifenilmetano de menos de un 1 % en peso, en poliaminas de 3 núcleos de un 53 % en peso, en poliaminas de 4 núcleos de un 38 % en peso y en poliaminas de más núcleos de un 9 % en peso, en anilina,
5. se bombea a través de un contacto sólido de  $Al_2O_3/SiO_2$  (Silica-Alumina LA-3P de la firma Ketjen, Amsterdam, con un contenido en  $Al_2O_3$  de un 13 %) llenado en un reactor calentado a  $270^{\circ}C$  bajo una presión de unas 7 atmósferas, de manera que la mezcla de reacción se presente ampliamente como fase líquida.
10. El tiempo de residencia medio asciende a 30 minutos. La mezcla de reacción extraída se libera de la anilina. Un 55 % del poliaminopolifenilmetano se transformó en diaminodifenilmetanos que se presentaron en la siguiente distribución de isómeros:
15. 11 % de 2,2'-diaminodifenilmetano  
52 % de 2,4'-diaminodifenilmetano  
37 % de 4,4'-diaminodifenilmetano.

#### Ejemplo 4

- Una mezcla de 60 g de poliaminas de varios núcleos (diaminodifenilmetano = 0 %, poliamina de 3 núcleos = 53 %, poliamina de 4 núcleos = 39 % y poliamina de más núcleos = 8 %) se disuelve en 145 g de o-toluidina. Esta solución se agita con 8,9 g de Silica-Alumina LA-3P (Ketjen, Amsterdam, 13,5 % de  $Al_2O_3$  activo, 0,03 % de  $Na_2O$ , 0,4 % de  $SO_4^{--}$ , 0,03 % de Fe y 83 % de óxido de silicio) durante 1 hora, en el autoclave, a  $270^{\circ}$ .
20. . .
- 25.

Después de la elaboración se obtienen 38,2 g de diaminodifenilmetanos con la siguiente distribución:

- 1,7 % de 2,2'-diaminodifenilmetano  
30. 9,6 % de 2,4'-diaminodifenilmetano



20,4 % de 4,4'-diaminodifenilmetano  
 38,2 % de diamino-metil-difenilmetanos  
 27,2 % de diamino-dimetil-difenilmetanos

Ejemplos 5 - 6

5. Según el ejemplo 3 se hace reaccionar una solución al 40 % de una mezcla de poliaminas de  
 2 % de 2,4'-diaminodifenilmetano  
 28 % de 4,4'-diaminodifenilmetano  
 43 % de poliamina de 3 núcleos
10. 21 % de poliamina de 4 núcleos  
 6 % de poliamina de más núcleos  
 en anilina, en forma continua, en el catalizador Silica-Alúmina IA-3P, a una temperatura X.

15. Después de separar el disolvente por destilación, se obtiene una mezcla de poliaminas que se compone en un Y % de diaminodifenilmetanos.

Temperatura X°	Y % de diaminodifenilmetano	Distribución de los isómeros 2,2' : 2,4' : 4,4'
250	55,0	1 : 4,9 : 2,5
270	41,0	1 : 4,0 : 2,0

20.

Ejemplos 7 - 9

25. Según el ejemplo 1 se agita en el autoclave en cada caso una solución de 60 g de poliamina (1 % de diaminodifenilmetano, 49 % de poliamina de 3 núcleos, 36 % de poliamina de 4 núcleos, 14 % de poliamina de más núcleos) en cada caso en 145 g de anilina y se agita en el autoclave durante 1 hora a X°.

30. Después de separar la anilina por destilación se obtiene una mezcla de poliaminas que se compone en un Y % de diaminodifenilmetano:

404873

- 12 -



Temperatura X°	Y % de diamino-difenilmetano	Distribución de los isómeros 2,2' : 2,4' : 4,4'
300	65,0	1 : 4 : 1,8
250	63,0	1 : 10,7 : 6,4
200	59,8	1 : 11,4 : 7,8

5.

Ejemplos 10 - 14

En cada caso, 60 g de una mezcla de poliaminas (2 % de diaminodifenilmetano, 54 % de poliamina de 3 núcleos, 37 % de poliamina de 4 núcleos y 7 % de poliamina de más núcleos) se disuelven, en cada caso, en 145 g de anilina, se mezcla con 8,9 g de un catalizador y se somete a las condiciones de ensayo descritas en el ejemplo 1.

10.

Después de la elaboración se obtienen diaminodifenilmetanos cuya composición de isómeros muestra una preferencia a la formación de 2,4'-diaminodifenilmetano.

15.

Catalizador	Rendimiento en diaminodifenilmetano	Distribución de los isómeros 2,2' : 2,4' : 4,4'
-------------	-------------------------------------	--

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> activado con H <sub>2</sub> Si F <sub>6</sub>	33,7 g	1 : 11,7 : 9,3
--	--------	----------------

Zeolith X	45,6	1 : 3,5 : 1,9
-----------	------	---------------

20.

(0,65 CaO x 0,3 Na <sub>2</sub> O x		
-------------------------------------	--	--

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> x 2,5 SiO <sub>2</sub> )		
---	--	--

Zeolith Y	30,6	1 : 1,9 : 0,8
-----------	------	---------------

(0,8 SE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> x 0,1 Na <sub>2</sub> O x		
---	--	--

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> x 3,7 SiO <sub>2</sub>		
---	--	--

25.

Tonsil K 106 (Süd-Chemie	37,4	1 : 4,9 : 2,2
--------------------------	------	---------------

KAl <sub>2</sub> (SiAlO <sub>10</sub> ) (OH) <sub>2</sub>		
---	--	--

Cuarzo y montmorillonita		
--------------------------	--	--

Silica Alumina HA-1, 5E	38,2	1 : 4,9 : 2,2
-------------------------	------	---------------

Fa. Ketjen, Amsterdam,		
------------------------	--	--

22,2 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,014 % Na <sub>2</sub> O,		
--	--	--

30.

1 % SO <sub>4</sub> <sup>---</sup> , 0,03 % Fe, resto SiO <sub>2</sub>		
--	--	--

SE = tierras raras

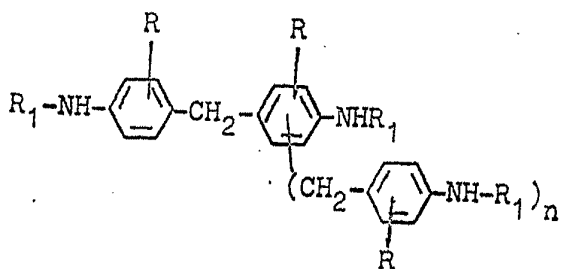


N O T A

=====

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 21 35 347.9. de 15 de julio de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los
10. 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 PARA LA OBTENCIÓN DE DIAMINODIARILMETANOS; caracterizándose por lo siguiente:

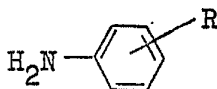
15. 1.- Procedimiento para la obtención de diaminodiarilmetanos, con una mayor proporción en 2,4'-diaminodiarilmetano, mediante calentamiento de una mezcla de una poliarilamina de fórmula general



20. en la que n representa un número entero de 0 a 8, R significa hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo aralquilo con 7 a 10 átomos de carbono, y R<sub>1</sub> significa hidrógeno o un grupo alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, con una monoarilamina de fórmula general
25. *Bz*

404873

- 14 -



5. en la que R tiene el significado arriba indicado, en presencia de un catalizador de reacción ácida; caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de un catalizador consistente en una sustancia inorgánica, insoluble en las aminos empleadas, sólida, que no funde bajo las condiciones de reacción.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el calentamiento se efectúa en forma continua mediante conducción de la mezcla de aminos a través del catalizador presente en fase estacionaria, calentando a la temperatura de reacción.

15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción se efectúa a 250 - 350°C.

4.- Procedimiento para la obtención de diaminodiarilmetanos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 JUL. 1972

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

BOLETA OFICIAL DE PATENTES  
E INVENCIÓNES INDUSTRIALES

Juan Suárez