

407385



PATENTE DE INVENCION **407385**  
=====

Ref: Le A 14 004-Sp.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas.

=====

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

Int. Cl. <sup>2</sup> : <u>C07C</u>

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas por condensación de aminas aromáticas con formaldehído, en presencia de catalizadores ácidos.

5. La condensación ácida de aminas aromáticas con

407385

- 2 -



formaldehído es una reacción exotérmica. Se efectúa generalmente mezclando una mezcla enfriada de amina y catalizador ácido con formaldehído y evacuando el calor de reacción, que se libera, mediante enfriamiento desde el exterior del reactor. Esta evacuación de calor puede producir un problema en las instalaciones de producción grandes y especialmente en los aparatos de las calderas, ya que según aumenta el tamaño de las calderas se vuelve más pequeña la proporción entre superficie y volumen. Como, sin embargo, la evacuación del calor de la superficie de la caldera, que sirve como superficie de refrigeración, es directamente proporcional y, además, está limitada por el índice de transición térmica del material empleado para la caldera, el rendimiento por unidad de tiempo experimenta un bajón drástico cuando se trata de efectuar una reacción fuertemente exotérmica a temperaturas bajas. Este problema se presenta en la condensación ácida de aminas aromáticas con formaldehído, ya que la formación exotérmica de los productos de precondensación se ha de desarrollar a temperaturas de como máximo 40°C para obtener un producto final impecable.

Se ha descubierto ahora que la evacuación de calor se puede desarrollar también con elevados rendimientos, en forma sencilla y sin problemas, si la reacción de amina-catalizador con formaldehído se deja desarrollar bajo presión reducida. En este caso, y según el nivel de vacío prevaleciente en la mezcla de reacción, se ajusta la temperatura a la presión de vapor de saturación existente de la sustancia evaporable presente, generalmente agua. La energía necesaria para la evaporación se extrae de la mezcla de reacción que entonces ya no se puede calentar más de lo deseado por el calor de la reac

407385

- 3 -



ción exotérmica.

5. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas mediante condensación de aminas aromáticas con formaldehído, en presencia de catalizadores ácidos, caracterizado porque una mezcla calentada a  $0^{\circ}$  -  $60^{\circ}$  de una amina aromática y un catalizador ácido se hace reaccionar, a presión reducida, con formaldehído, en presencia de agua y/u otro disolvente evaporable, ajustándose el vacío de manera que la temperatura de la mezcla de reacción, por el frío de evaporación, no sobrepase los  $40^{\circ}\text{C}$ , y después de un tiempo medio de residencia de tres minutos como mínimo la mezcla así obtenida de productos de precondensación y amina en exceso se lleva a un reactor de residencia calentado como mínimo a  $80^{\circ}\text{C}$ , donde, bajo presión atmosférica o sobrepresión, se desarrolla la transposición a sales de poliamina y, a continuación, se elabora alcalinamente en forma en sí conocida.

10. Se da preferencia a que la mezcla de reacción permanezca como mínimo durante 5 minutos a como máximo  $40^{\circ}\text{C}$  y después pase a una zona de reacción a  $80^{\circ}\text{C}$  como mínimo y permanezca allí entre 0,1 y 6 horas. Como vacíos entran en consideración los de 0,1 - 700, preferentemente 10 - 200 Torr.

15. En el dibujo se representa un aparato mediante el cual el procedimiento de la presente invención se puede efectuar en forma continua. Las corrientes medidas y reguladas, de amina desde el depósito (1) y catalizador desde el depósito (2), se reúnen en el lugar (A). El calor de reacción desarrollado se puede evacuar, si se desea, total o parcialmente en el intercambiador de calor (4). Esto, sin embargo, no es necesario en la mayoría de los casos. La mezcla de amina-cata



- lizador, así obtenida, se mezcla en el lugar (B) con formaldehído procedente del depósito (3) y se conduce al reactor (5). La alimentación al reactor (5) con amina-catalizador y formaldehído se puede efectuar también a través de tuberías independientes. El reactor (5) está conectado a través del condensador (8) con la bomba de vacío (8) que puede mantener un vacío de hasta 10 Torr. El condensado formado en el condensador (8) se conduce al depósito (10) por el fondo y a través de un sifón se conduce de nuevo al reactor (5). También se puede alimentar al reactor (7). En este caso, la columna de líquido entre el condensador (8) y el depósito (10) debe ajustarse a la altura barométrica debido a que el reactor (7) está barométricamente cerrado, y esta columna deberá incluso aumentarse más en el caso de que el reactor (7) opere a presión elevada. El producto preparado en el reactor (5) se bombea mediante la bomba (6), para terminar la reacción, al reactor calentado (7). El rebose se conduce hacia la elaboración alcalina. El procedimiento se puede realizar también en forma discontinua.
- El procedimiento según la presente invención ofrece en comparación con los procedimientos conocidos las siguientes ventajas:
- 1) Rendimientos por volumen-tiempo más favorables debido a la eliminación de los problemas usuales para la evacuación del calor.
  - 2) El calor de neutralización de la mezcla amina-catalizador no necesita ser evacuado. Se ahorran así gastos en energía de refrigeración y gastos de inversión por la eliminación del refrigerador.
  - 3) Debido a la eliminación de paredes de reactor enfria

407385 - 5 -



das, no se forman tampoco, con una proporción pequeña entre amina/formaldehído, sedimentaciones en las paredes del reactor.

5. 4) En la expansión de la mezcla de amina-catalizador y formalina (como suministrador de formaldehído) en el vacío del reactor (5) se presenta una pulverización espontánea que garantiza una rápida (y también necesaria) mezcla del producto recién entrado con el producto ya existente. Este efecto garantiza, al emplear aminas primarias, un contenido en funciones secundarias de nitrógeno, que se pudieran formar por reacciones secundarias indeseadas, de casi cero.

10. 5) Durante el proceso de refrigeración, bajo presión reducida, se forman, repartidas a través de toda la mezcla de reacción, unas burbujas de vapor que tienden a subir hacia la superficie y que, por este aumento de la turbulencia, ayudan eficazmente a los efectos del agitador. Como es sabido, y ya se ha señalado más arriba, la elevada turbulencia es condición previa en la mezcla de formaldehído con la mezcla de amina-catalizador o bien del producto de precondensación de amina-catalizador, si se quiere obtener un producto final aprovechable.

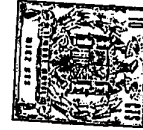
15. Al emplear formalina como solución acuoso-metanólica de formaldehído se puede eliminar el molesto metanol, que se forma en las siguientes etapas del procedimiento, fácilmente a través del depósito (10). Asimismo se pueden extraer, en el mismo lugar, otras sustancias volátiles, tales como clorobenceno, fenoles y similares que se pueden introducir en el sistema con los componentes de partida.

20. En forma especialmente favorable se puede emplear el procedimiento de la presente invención en procedimientos an-

25.  
30.

- dros, según los cuales se trabaja, como es sabido, cuando la distribución de isómeros se ha de desplazar a favor de 2,4'-diaminodiaril-metanos a costa de los 4,4'-diamino-diaril-metanos. El agua introducida y el agua de condensación se pueden separar comodamente por destilación en vacío por debajo de los 40°C. La mezcla de precondensación, deshidratada a temperatura baja, y puesto que no existen más productos de bajo punto de ebullición, para la transposición sin recipientes de presión, se puede calentar a la temperatura de ebullición de la amina aromática empleada. El tiempo de condensación ulterior se acorta así considerablemente. Además, como ventaja esencial resulta, trabajando de esta manera, que un producto anhidro a la temperatura de transposición más elevada suministra una mayor proporción de 2,4'-/4,4'-isómeros que un producto acuoso (o también anhidro) a una temperatura de transposición más baja.

- Según el procedimiento de la presente invención se pueden condensar también aminas aromáticas con funciones sensibles a la hidrólisis, tales como por ejemplo, ésteres, cómodamente en medio acuoso con formaldehído en presencia de catalizadores ácidos. Trabajando a presión reducida, y como ya se ha mencionado, la precondensación se realiza por el frío de evaporación de los productos evaporables ya a temperatura más baja y, por lo tanto, se desplaza la hidrólisis. Si después de la precondensación todo el agua, inclusive el agua de condensación, se retira totalmente en vacío, se puede realizar la transposición, que solo transcurre a temperatura más elevada, sin peligro de hidrólisis. La temperatura de transposición se puede, por lo tanto, aumentar hasta que, el emplear ácido clorhídrico como catalizador ácido, se alcance la tempe



ratura de descomposición de los amino-hidrocloruros, donde se libera gas clorhídrico en cantidad cuantitativa. De esta manera resulta innecesaria la ulterior alcalinización precisa para liberar las poliaminas, ya que se suprime el nuevo peligro de una hidrólisis que se presenta en la alcalinización.

5.

Según el procedimiento de la presente invención no solo se pueden obtener poliaminas homogéneas, es decir, aquellas poliaminas que se forman a partir de dos o más aminas de partida. Para ello se conducen bien ámbas (o también varias) aminas conjuntamente, después de mezclarlas con el catalizador, hacia el reactor (5) y después al reactor (7) o una amina se introduce con el catalizador en (5) y la otra (o las otras) con o sin catalizador en (7). La división de las aminas o de las mezclas de amina-catalizador se recomienda cuando se trate de aumentar la proporción en compuestos asimétricos.

10.

15.

En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear aminas aromáticas arbitrarias, tales como, por ejemplo, anilina, o-, m-, p-cloroanilina, o-, m-, p-bromoanilina, o-, m-, p-anisidina, o-, m-, p-fenetidina, o-, m-, p-toluidina, o-, m-, p-etilanilina, o-, m-, p-isopropilanilina, o-, m-, p-xilidinas,  $\alpha$ - y  $\beta$ -naftilamina, o-, m-, p-bencilanilina, 2,6-dimetil-, -dietil-, -diisopropil-anilina, 2,4- y 2,6-diaminotolueno, o-, m-, p-diaminobenceno, ácido antranílico y sus ésteres, N-metil-, N-etil-, N-propil-, N-butil-, N-oxaetil-, N-cloroetil-anilina, o-, m-, p-metil-N-metil-anilina, o-, m-, p-metil-N-etilanilina, o-, m-, p-cloro-N-metilanilina, o-, m-, p-cloro-N-etilanilina, así como mezclas arbitrarias de las aminas antes mencionadas y mezclas de las aminas antes mencionadas con sus productos de condensación de formal

20.

25.

30.



dehido del tipo diarilmetano.

En el procedimiento de la presente invención se da preferencia, como amina aromática, a la anilina, o-toluidina, N-metilanilina o N-etilanilina o a sus mezclas arbitrarias.

5. También tiene preferencia emplear como amina el antranilato de alquilo, por ejemplo, el éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>.

10. El formaldehido empleado en el procedimiento de la presente invención se puede utilizar en forma de solución acuosa o acuoso-metanólica, o también en forma de compuestos disociadores de formaldehido, tal como, por ejemplo, metilal, trioxano o paraformaldehido. En general, se pueden emplear en lugar de agua también disolventes orgánicos evaporables, por ejemplo, los alcoholes, tales como metanol, etanol o isopropanol, los ésteres y las cetonas.

15. Preferentemente, en el procedimiento de la presente invención se emplea una solución acuosa de formaldehido.

20. En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear catalizadores arbitrarios de reacción ácida, tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido bromhídrico, gas clorhídrico, ácido acético, etc. Preferentemente, se emplean en el procedimiento de la presente invención como catalizadores el ácido clorhídrico acuoso ó el ácido acético.

25. Las poliaminas primarias obtenibles según el procedimiento de la presente invención son valiosos productos de partida para la obtención de los correspondientes poliisocianatos por fosgenación de las poliaminas según los métodos conocidos por el actual estado de la técnica. Los productos N-sustituídos obtenidos del procedimiento, al emplear, o bien
30. al emplear simultáneamente, aminas aromáticas N-sustituídas

407385

- 9 -



se pueden emplear al igual que las poliaminas primarias para la obtención de poliúreas mediante reacción con isocianatos.

El procedimiento según la presente invención se explica mediante los ejemplos siguientes. El ácido clorhídrico empleado y la formalina son, ámbos, soluciones acuosas al 30 %.

Ejemplo 1

2 partes en volumen de anilina del depósito (1) y 1 parte en volumen de ácido clorhídrico del depósito (2) se mezclan en el lugar de mezcla (A), y en el lugar de mezcla (B) se mezcla con una parte en volumen de formalina del depósito (3) y se conduce al reactor (5), donde mediante la bomba de vacío (9) se mantiene una presión de 45 Torr. La temperatura de reacción se ajusta a 36°-38°C. El azeotropo agua-anilina, que se evapora, se precipita en el refrigerador (8) y fluye a través del depósito (10) de nuevo hacia el reactor (5).

Después de un periodo de residencia de 30 minutos, el producto previamente reaccionado fluye a través de la bomba (6) hacia el reactor (7) que se mantiene a la temperatura de ebullición de unos 105°C. Desde allí llega, después de un periodo de residencia de aproximadamente una hora, a la elaboración alcalina, donde en forma conocida se alcaliniza con lejía sódica.

Después de separar las fases se libera la fase orgánica por destilación del agua adherida y de la anilina en exceso. Se obtiene una poliamina de la especificación siguiente:

Contenido en diaminas:	61 %
Contenido en triaminas:	25 %
Contenido en tetraminas:	10 %
Contenido en pentaminas:	3 %

Viscosidad a 80°C 62 cP



Rendimiento: 88 % referido a la amina empleada.

Las diaminas se dividen en un 58,7 % de 4,4'-diamino-difenil-metano y un 2,3 % de 2,4'-diamino-difenil-metano.

Ejemplo 2

5. Se procede de forma análoga al ejemplo 1, pero la formalina empleada se mezcla previamente con un 40 % de su volumen de metanol. Se obtiene una poliamina de la especificación siguiente:

Contenido en diaminas 65 %

10. Contenido en triaminas: 25 %

Contenido en tetraminas: 7 %

Contenido en pentaminas: 3 %

Viscosidad a 80°C: 60 cP

Rendimiento: 86 %, referido a la anilina empleada

15. Las diaminas se dividen en un 62,6 % de 4,4'-diamino-difenil-metano y un 2,2 % de 2,4'-diamino-difenil-metano.

Un producto totalmente análogo se obtiene si el metanol se sustituye por clorobenceno, que se mezcla con la anilina empleada.

20. Ejemplo 3

Se procede de forma análoga al ejemplo 1 y se hace reaccionar una solución de 1 mol de ácido clorhídrico en 20 moles de anilina con 7,2 moles de formalina. El reactor (5) se calienta desde el exterior, de manera que con una presión de 12 Torr la mezcla de reacción tenga una temperatura de 40°C y todo el agua se retira a través del refrigerador (8). El rebalse del sifón (10) no se conduce a los reactores (5) ó (7). El producto previamente reaccionado en el reactor (5) y deshidratado se conduce al reactor (7) donde se calienta durante una hora a 100°C y después se elabora alcalinamente. Se obtie-

30.

407385

- 11 -



ne una poliamina de la siguiente especificación:

Contenido en diaminas: 67 %

Contenido en triaminas: 18 %

Contenido en tetraminas: 7 %

5. Contenido en pentaminas: 3 %

Viscosidad a 80°C: 74 cP

Rendimiento: 73 %, referido a la anilina empleada.

Las diaminas se dividen en un 59,1 % de 4,4'-diamino-difenil-metano, un 6,9 % de 2,4'-diamino-difenil-metano y un 0,7 % de 2,2'-diamino-difenil-metano.

10.

Ejemplo 4

Se procede de forma análoga al ejemplo 3, el producto en el reactor (7) se calienta sin embargo hasta hervir (200°C). Se obtiene una poliamina de la especificación siguiente:

15. Contenido en diaminas: 63 %

Contenido en triaminas: 21 %

Contenido en tetraminas: 10 %

Contenido en pentaminas: 6 %

Viscosidad a 80°C: 104 cP

20. Rendimiento: 69 %, referido a la anilina empleada.

Las diaminas se dividen en un 48,0 % de 4,4'-diamino-difenil-metano, un 13,8 % de 2,4'-diamino-difenil-metano y un 1,1 % de 2,2'-diamino-difenil-metano.

Ejemplo 5

25. Se disuelven 5 moles de antranilato de 2-etil-n-hexilo en 10 moles de 2-etilhexanol-(1) y se mezcla con 1 mol de ácido clorhídrico. El sistema se evacua y a 25°C se agregan 2 moles de formalina a la solución clara. Toda el agua se retira en vacío. Cuando al calentar en vacío el disolvente comienza a destilar (75°C en vacío a la trompa de agua) se ven-

30.

407385



- 12 -

5. tila y a presión normal, bajo introducción de nitrógeno, se calienta a la temperatura de ebullición. A partir de 160°C se aprecia un considerable desarrollo de gas de HCl que, a 180°C, se vuelve muy fuerte y ha terminado casi después de 15 minutos. Se sigue calentando a 200°C y se mantiene así aún durante 30 minutos, con lo que una parte del disolvente se separa por destilación. El restante disolvente se retira en vacío, así como el éster antranílico sin reaccionar. El producto de cola que queda a 250°C y 12 Torr es el metilen-bis-antranilato deseado. Este representa, a temperatura ambiente, un aceite rojo-marrón. Rendimiento: 94 % de la teoría.

- NOTA -

15. 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 fecha 7 de octubre de 1971, bajo el número P 21 49 998.9, 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 POLIAMINAS AROMATICAS; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª.- Procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas, por condensación de aminas aromáticas con formaldehído, en presencia de catalizadores ácidos; caracterizado porque una mezcla calentada a 0° - 60° de una amina aromática y un catalizador ácido se hace reaccionar a presión reducida, con
- 30.

407385

- 13 -



- formaldehído, en presencia de agua y/u otro disolvente evaporable, ajustándose el vacío de manera que la temperatura de la mezcla de reacción, por el frío de evaporación, no sobrepase los 40°C, y después de un tiempo medio de residencia de tres minutos como mínimo, la mezcla así obtenida de productos de precondensación y amina en exceso se lleva a un reactor de residencia calentado como mínimo a 80°C donde, bajo presión atmosférica o sobrepresión, se desarrolla la transposición a sales de poliamina y, a continuación, se elabora alcalinamente en forma conocida.
5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de reacción se mantiene, como mínimo durante 5 minutos, a 40°C como máximo y después se lleva a una zona de reacción a 80°C como mínimo donde se mantiene entre 0,1 y 6 horas.
10. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque del producto ácido obtenido se liberan las poliaminas con hidróxido alcalino y después de separar las fases el producto orgánico se libera del agua, disolvente y amina en exceso.
15. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el producto que fluye hacia el reactor está libre de agua.
20. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque como catalizador ácido se emplea ácido clorhídrico.
25. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 4ª y 5ª, caracterizado porque la eliminación del catalizador ácido se efectúa por descomposición térmica de los amina-hidroclouros.
- 30.



407385

- 6 OCT. 1972



- 14 -

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque como amina aromática se emplee anilina, o-toluidina, N-metilanilina ó N-etilanilina o sus mezclas arbitrarias.

5. 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 2ª y 4ª a 6ª, caracterizado porque como amina aromática se emplee antranilato de alquilo.

10. 9ª.- Procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

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

- 6 OCT. 1972

Madrid

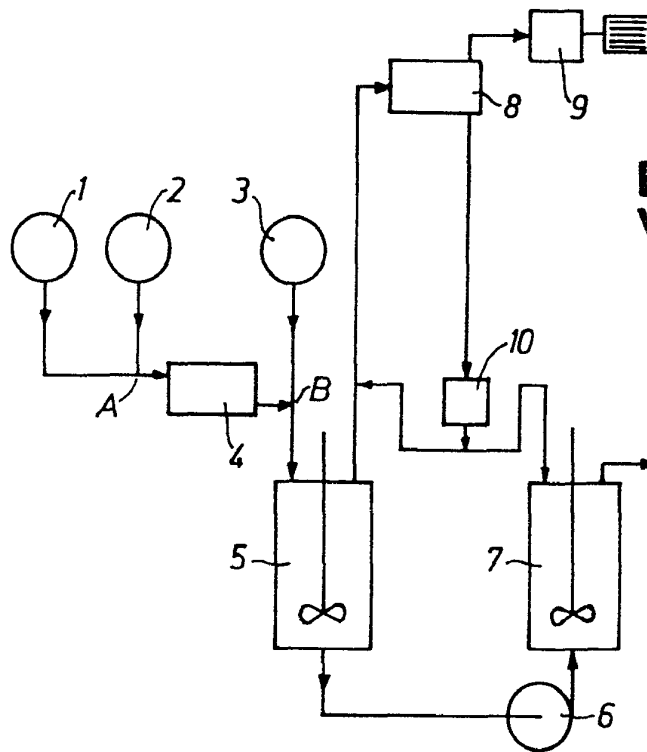
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
Por el Firmado de la Gerencia

437 385



- 6



**ESCALA  
VARIABLE**

- 6 OCT. 1972

Madrid

**S. GOMEZ ACEBO Y MOJET**  
C/ de Fernando Lozano Fernández