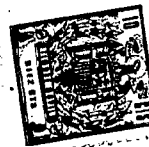


423319



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 790-Sp.

FC. 21-10-75

Int. Cl.²: C07C

Memoria Descriptiva **423319**

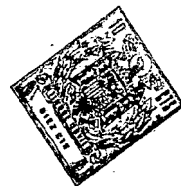
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIAMINODIARILMETANOS.-

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

5. Por la patente belga 786.296 se conoce un procedimiento para la transformación de poliaminopoliarilmetanos en diaminodiarilmetanos por calentamiento de una mezcla de poliaminopoliarilmetanos y monoarilamina en presencia de catalizadores sólidos ácidos insolubles en

423319



la mezcla de reacción.

5. El procedimiento de esta patente belga suministra, sin embargo, productos de procedimiento que están impurificados por un considerable contenido en productos secundarios que no llevan grupos amino aromáticamente enlazados. Esto es especialmente desventajoso en la obtención de diaminodifenilmetanos que representan productos de partida para la obtención de diisocianatos correspondientes, ya que los productos secundarios no están disponibles para la reacción de fosgenación emplada para la producción de los correspondientes diisocianatos, sino que, por el contrario, dan lugar a la formación de productos secundarios que están modificados por la acción del fosgeno. Estos productos secundarios modificados tienen la desagradable propiedad de ser lacrimógenos y además producen una rápida desactivación de los activadores empleados generalmente para la obtención de material espumado de poliuretano.

10. Era por lo tanto el objeto de la presente invención eliminar las desventajas del procedimiento descrito en la patente belga nº 786.296.

15. Sorprendentemente se ha podido solucionar este cometido efectuando el procedimiento de la patente belga en presencia de agua. Esto se debe a que se ha descubierto, sorprendentemente, que la reacción de poliaminopoliarilmetanos con una monoarilamina en sustancias ácidas, insolubles en la mezcla de reacción, conduce a unos diaminodiarilmetanos especialmente puros cuando la reacción se efectúa en presencia de agua. Por el agua se inhibe las reacciones secundarias que conducen a las impurezas, resultando, por lo tanto, innecesaria una operación de limpieza adicional para el diamino-

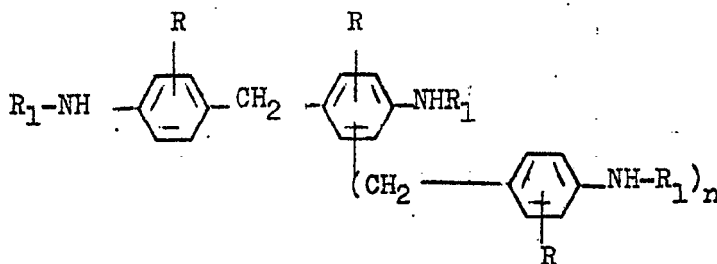
423319



diarilmetano.

El objeto de la presente invención es por lo tanto, un procedimiento para la obtención de diaminodiarilmetanos con una proporción más elevada de 2,4'-diaminodiarilmetano mediante calentamiento de una mezcla de una poliarilamida, de fórmula general:

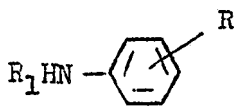
5.



10.

en la que n significa 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, un grupo aralquilo con 7 a 10 átomos de carbono o un anillo bencénico condensado, y R₁ significa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, con una monoarilamina, de fórmula general:

15.



20.

en la que R y R₁ tienen el significado arriba indicado, en presencia de un catalizador sólido ácido, insoluble en el medio de reacción, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de agua.

25.

Bajo sustancias de reacción ácidas se entienden aquí las sustancias que en medio acuoso que pueden tirar con lejía potásica.

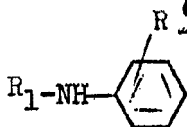
30.

- La fórmula general para poliarilaminas mostrada más arriba representa la mezcla normalmente obtenida por los procedimientos conocidos de condensación de arilamina/formaldehído, cuyos componentes individuales corresponden esencialmente a esta fórmula indicada. La obtención de las mezclas de poliarilamina, empleadas como producto de partida, se efectúa en forma conocida por condensación de aminas aromáticas con formaldehído en presencia de cantidades equimolares o cantidades más reducidas hasta proporciones catalíticas de ácidos inorgánicos u orgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido acético. La condensación de las aminas aromáticas con formaldehído se puede realizar también, en forma igualmente conocida, a temperatura más elevada en presencia de cantidades catalíticas de ácidos y sales inorgánicas, tales como cloruro sódico, o también en presencia de bióxido de carbono. Según la proporción molar arilamina/formaldehído empleada, se forma una mezcla con una mayor proporción de diaminodiarilmetanos o poliaminopoliarilmetanos. Todas estas mezclas son adecuadas como productos de partida para el procedimiento de la presente invención. Asimismo son, además, adecuados los compuestos de diaminodiarilmetanos separados por destilación o los poliaminopoliarilmetanos que quedan como residuo de destilación y que contienen solo reducidas cantidades de compuestos de diaminodiarilmetano.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

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



423319

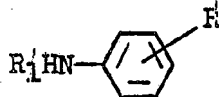


5. en la que R significa hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo aralquilo con 7 a 10 átomos de carbono o un anillo bencénico condensado y R₁ significa hidrógeno, o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.
10. Ejemplos de tales aminas son: anilina, o-, m-, y p-cloroanilina, o-, m-, y p-bromoanilina, o-, m-, y p-anisidina, o-, m-, y p-fenetidina, o-, m-, y p-toluidina, 2-etilanilina, 2-isopropilanilina, 2,6-dietilanilina, N-metilanilina, N-etilanilina, N-propilanilina, o-, m-, y p-bencilanilina ó
15. α -naftilamina. La amina a emplear con preferencia es anilina.
- Las mezclas de poliaminopoliarilmetano a emplear preferentemente en el procedimiento de la presente invención contienen hasta un 10 % en peso de poliaminopoliarilmetanos de 2 núcleos, un 20 a 60 % en peso de 3 núcleos, un 20 a 45 %
20. en peso de 4 núcleos, y un 5 a 20 % en peso de más núcleos. En una forma de ejecución especial del procedimiento de la presente invención se puede partir, sin embargo, también de una mezcla de diaminodiarilmetano compuesta principalmente de 4,4'-isómeros, lográndose una transformación de una parte considerable del 4,4'-isómero en el 2,4'-isómero correspondiente. En esta forma de ejecución especial sirve el procedimiento de la presente invención, por lo tanto, no para la transformación de poliaminopoliarilmetanos en diaminodiarilmetanos, sino simplemente para la transformación de los 4,4'-
25. isómeros en 2,4'-isómeros.
- 30.



Como monoarilamina, que se emplea en mezcla con el poliaminopoliarilmetano obtenido por condensación de amina/formaldehído, son adecuadas las aminas arbitrarias de fórmula

5.



en la que R y R₁ tienen el significado arriba indicado.

10.

Ejemplos de tales aminas son las aminas arriba mencionadas. También aquí es la anilina la amina a emplear con preferencia.

15.

En el procedimiento de la presente invención se emplean soluciones de la poliamina en monoamina aromática a las cuales se les agrega entre un 5 y 200 % en peso, especialmente un 10 - 50 % en peso, de agua, referido a la mezcla total.

20.

La proporción en peso entre poliamina y monoamina no es crítica y pueda encontrarse entre 1 : 1 y 1 : 2, pero también puede ser mayor o inferior. La transformación de poliaminopolifenilmetanos en diaminodifenilmetanos será mayor contra mayor sea el exceso en monoamina.

25.

Los catalizadores a emplear en el procedimiento de la presente invención son sustancias arbitrarias de reacción ácida, que son totalmente insolubles en las aminas empleadas y que tengan un punto de fusión que se encuentre por encima de la temperatura que entra en consideración para el procedimiento de la presente invención.

30.

Catalizadores adecuados son, por ejemplo: geles de ácido silícico-arcilla así como las montmorillonitas y zeolitas, tierras de blanqueo, bauxitas, bentonitas, kieselgur,

423319

- 7 -



- pero también los óxidos de aluminio, fosfatos de boro, fosfatos de estaño, en caso dado, bajo adición de óxidos de hierro, cromo, titanio o circonio, que hayan sido previamente tratadas en forma ácida. En la realización discontinua del procedimiento de la presente invención se emplea un 1 a 50 % en peso, preferentemente un 5 a 20 % en peso del catalizador, referido al poliaminopoliarilmetano empleado. El catalizador se puede recuperar por filtración una vez terminada la reacción y ser empleado para una siguiente reacción.
- 5.
10. En forma especialmente ventajosa se efectúa el procedimiento de la presente invención, sin embargo, en forma continua, disponiéndose el catalizador, por ejemplo, en forma de esferas, cilindros o tabletas como fase estacionaria en un lecho fijo.
15. El procedimiento de la presente invención se realiza a temperaturas de 150 a 400°C, preferentemente 250 a 350°C. El tiempo de reacción, con el modo de trabajo discontinuo, o bien el tiempo de residencia medio, en el procedimiento continuo, depende ampliamente de la clase del catalizador y de la temperatura de reacción. Se encuentra por lo general
20. entre 1 minuto y 24 horas, en la mayoría de los casos, sin embargo, entre 5 y 300 minutos.
- Al trabajar en forma discontinua se realiza el procedimiento de la presente invención convenientemente en los autoclaves usuales. Una vez realizada la reacción se puede retirar por filtración el catalizador y ser empleado en una
25. ulterior reacción. Sin embargo es especialmente ventajoso realizar el procedimiento en forma continua. Aquí se dispone el catalizador, por ejemplo, en un tubo de presión calentado a
30. la temperatura de reacción y se deja fluir la mezcla de polia-

423319



- minopoliarilamina y monoarilamina con el agua a través de este catalizador, ajustándose la presión de vapor de la mezcla de monoarilamina/H₂O. La mezcla de amina se puede alimentar tanto desde arriba hacia abajo como también desde abajo hacia arriba a través del tubo de reacción. Terminada la reacción se separa primeramente, por destilación, la monoarilamina sin reaccionar, después se efectúa, en caso deseado, una elaboración destilativa de la mezcla de poliamina obtenida.
5. 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 de esta manera se cuida muy especialmente la mezcla residual compuesta de homólogos de mayor nucleidad y se puede reciclar al proceso.
10. También es posible expulsar del producto de procedimiento primeramente la anilina, en una columna, con vapor de agua recalentado y separar la mezcla de amina residual por destilación de capa delgada en compuestos diaminodiarilmetánicos y poliaminopoliarilmetanos.
15. Como ya se ha mencionado al principio, el procedimiento de la presente invención permite la obtención de diaminodiarilmetanos ricos en 2,4'-isómeros. Por lo general el contenido en 2,4'-diaminodiarilmetano se encuentran en las mezclas de isómeros de diaminodiarilmetano obtenibles según el procedimiento de la presente invención entre un 40 y 70 %.
20. El procedimiento de la presente invención tiene un especial interés industrial para la obtención de mezclas de isómeros de diaminodifenilmetano ricas en 2,4'-diaminodifenilmetano mediante la reacción según la presente invención de poliaminopolifenilmetanos con anilina, ya que tales mez-
- 25.
- 30.

423319

- 9 -



5. clas de isómeros de diaminodifenilmetano se pueden transformar por fosgenación en mezclas de diisocianato extraordinariamente valiosas. Tales mezclas de isómero de diisocianatodifenilmetano ricas en 2,4'-isómeros, obtenibles de esta manera, se destacan por una reducida tendencia a la cristalización en comparación con el 4,4'-diisocianatodifenilmetano de fácil cristalización. Las aminas obtenibles según el procedimiento de la presente invención son además adecuadas para la obtención de poliúreas o como endurecedores para resinas epó-
10. xido.

Ejemplo 1 - 17

15. 240 g de poliaminopolifenilmetanos con un contenido en diaminodifenilmetanos inferior a un 1 % en peso se disuelven en 580 g de anilina. A esta solución se le agregan "x" g de agua y 17,8 g de sílica-alúmina LA-3P (Ketjen, Amsterdam, 13,5 % de Al_2O_3 , activo, 0,03 % de Na_2O , 0,47 % de SO_4 , 0,03 % de Fe y 83 % de óxido de silicio) esta mezcla se calienta en el auto clave durante "Y" minutos a "Z"°C.

20. Después de separar el disolvente por destilación se obtiene una mezcla de poliamina que en "A" % en peso se compone de productos secundarios indeseados, en un "B" % en peso de diaminodifenilmetano y en un "C" % en peso de poliaminas superiores.

25. Los productos secundarios muestran, por lo general, un punto de ebullición que se encuentra entre el punto de ebullición de la anilina y el punto de ebullición del 2,2'-diaminodifenilmetano. La determinación cuantitativa de los distintos componentes se realizó por cromatografía de gas.

423319

Ejemplos 1-17

423319

Catalizador

Ejemplo nº 2	Xg H ₂ O	Tiempo de reacción en minutos	Temperatura Z ₂	Productos secundarios indeseados A %	B % de diamonidifenilmetanos 2,2' 2,4' 4,4'	C % de poliaminas superiores
17,8 g de Silice-aluminio LA-3P	-	300	300	9,1	10,2 27,1 11,0	42,6
"	50	300	300	5,3	7,5 34,1 14,6	38,5
"	100	300	300	3,8	5,3 35,1 15,8	40,0
"	150	300	300	2,8	5,8 38,4 17,8	35,2
"	-	180	270	2,0	9,0 42,0 18,7	28,3
"	50	180	270	0,5	3,8 38,0 19,0	42,7
"	150	180	270	0,6	3,5 41,8 23,6	30,5
"	-	180	250	0,4	4,8 40,5 21,3	33
"	50	180	250	-	1,8 31,0 23,6	43,6
"	100	180	250	-	1,0 23,4 22,6	53,0
"	-	30	300	6,2	11,3 35,6 14,4	38,7
"	50	30	300	1,0	5,3 36,6 16,9	41,2
"	150	30	300	0,3	3,8 38,5 21,9	35,8
"	-	30	270	0,2	4,7 40,1 22,5	32,7
"	50	30	270	0,1	1,9 24,8 17,0	56,3
"	100	30	270	0,1	1,7 28,1 24,1	46,1
"	150	30	270	-	1,4 24,0 20,1	54,5

423319

- 10 -

Ejemplos 1 - 17

Catalizador

Ejemplo nº 2	Xg H ₂ O	Tiempo de reacción en minutos	Temperatu- ra Zg	Produc- secund rios i desead A %
17,8 g de Silice- aluminio				
LA-3P	-	300	300	9,1
"	50	300	300	5,3
"	100	300	300	3,8
"	150	300	300	2,8
"	-	180	270	2,0
"	50	180	270	0,5
"	150	180	270	0,6
"	-	180	250	0,4
"	50	180	250	-
"	100	180	250	-
"	-	30	300	6,2
"	50	30	300	1,0
"	150	30	300	0,3
"	-	30	270	0,2
"	50	30	270	0,1
"	100	30	270	0,1
"	150	30	270	-



42319

Productos fundamen- tales in- termedios %	B % de diamonidifenil- metanos			C % de poliaminas superiores
	2,2'	2,4'	4,4'	
9,1	10,2	27,1	11,0	42,6
5,3	7,5	34,1	14,6	38,5
3,8	5,3	35,1	15,8	40,0
2,8	5,8	38,4	17,8	35,2
2,0	9,0	42,0	18,7	28,3
2,5	3,8	38,0	19,0	42,7
2,6	3,5	41,8	23,6	30,5
2,4	4,8	40,5	21,3	33
-	1,8	31,0	23,6	43,6
-	1,0	23,4	22,6	53,0
2,2	11,3	35,6	14,4	38,7
2,0	5,3	36,6	16,9	41,2
2,3	3,8	36,5	21,9	35,8
2,2	4,7	40,1	22,5	32,7
2,1	1,9	24,8	17,0	56,3
2,1	1,7	28,1	24,1	46,1
-	1,4	24,0	20,1	54,5

Ejemplo 18 - 19

Una mezcla fuertemente agitada compuesta de 100 partes en peso de agua, 580 partes en peso de anilina, 240 partes en peso de poliamina, cuyo contenido en diamindifenilmetanos se encuentra por debajo de un 1 % en peso, se bombea a través de un reactor llenado con contacto sólido de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (silica-alúmina LA-3P), calentado a la temperatura de servicio de 300°C, con una velocidad de 1,5 litros/hora por litro de contacto.

5. En el reactor se ajusta una presión de servicio de unas 60 atmósferas. Después de destensar la mezcla de reacción se separan por destilación el agua y la anilina y la poliamina obtenida se analiza mediante cromatografía de gas en:

15.	Productos secundarios indeseados	= 1,1 % en peso
	2,2'	= 4,8 % en peso
	2,4'	= 38,5 % en peso
	4,4'	= 19,7 % en peso
	poliamina	= 35,9 % en peso

en comparación dá un ensayo correspondiente bajo adición de agua:

20.	Productos secundarios indeseados	= 7,8 % en peso
	2,2'	= 11,4 % en peso
	2,4'	= 33,4 % en peso
	4,4'	= 13,5 % en peso
25.	poliamina	= 33,9 % en peso

Ejemplo 20 - 23

340 g de poliaminopolifenilmetanos con un contenido en diaminodifenilmetanos inferior a un 1 % en peso se disuelven en 580 g de anilina y se mezcla con 100 g de agua. Esta mezcla se agita durante 3 horas con 17,8 g de un cata-

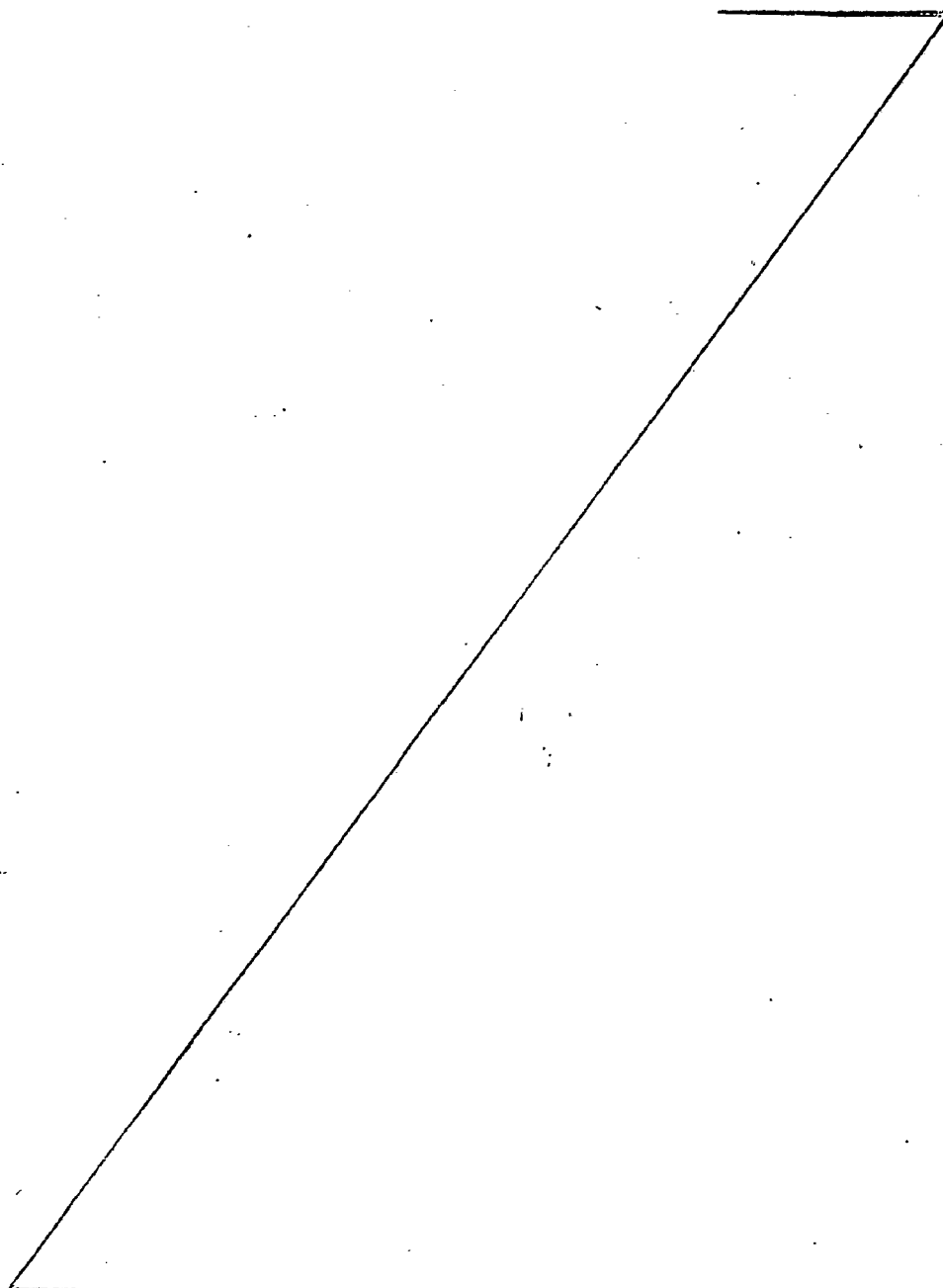
30.



lizador K a 250°C en el autoclave.

Después de separar el disolvente por destilación se obtiene una mezcla poliamínica que se compone en A % en peso de productos secundarios indeseados en B % en peso de diaminodifenilmétanos y en C % en peso de poliaminas superiores.

5.



Ejemplo 20 - 23

Catalizadores K	Productos secundarios indeseados A %	B % de diamonidifenilmetano 2,2 2,4 4,4	Poliáminas C %
Al ₂ O ₃ activado con H ₂ SiF ₆ al 10 % Zeolita X	0 0,5	0,34 9,40 10,6 5,0 31,7 14,2	79 % 49,1 %
(26 % de SE ₂ O ₃ , 1,5 % de Na ₂ O 40 % de SiO ₂ , 30 % de Al ₂ O ₃ 3 % de Perdida por recocido) Zeolita Y	0,3	3,8 30,7 15,8	49,7 %
(20 % de SE ₂ O ₃ , 2,5 % de Na ₂ O, 51 % de SiO ₂ , 24 % de Al ₂ O ₃ , 2,5 % de perdida por recocido) Zeolita descatonizada y (63 % de SiO ₂ , 30 % de Al ₂ O ₃ 3,9 % de Na ₂ O, 4,0 % de perdida por recocido)	0,3	3,9 29,8 15,4	50,9 %

423319 - 13 -



Ejemplo 20 - 23

Catalizadores K	Productos secundarios indeseados A %	B %
Al ₂ O ₃ activado con H ₂ SiF ₆ al 10 % Zeolita X	0 0,5	0,3 5,0
(26 % de SE ₂ O ₃ , 1,5 % de Na ₂ O 40 % de SiO ₂ , 30 % de Al ₂ O ₃ 3 % de Perdida por re- cocião) Zeolita y	0,3	3,8
(20 % de SE ₂ O ₃ , 2,5 % de Na ₂ O, 51 % de SiO ₂ , 24 % de Al ₂ O ₃ , 2,5 % de perdi- da por recocião) Zeolita descataionizada y	0,3	3,8
(63 % de SiO ₂ , 30 % de Al ₂ O ₃ 3,9 % de Na ₂ O, 4,0 % de perdida por recocião)		

423319



B % de diamonidifenil- metano			Poliâminas
2,2	2,4	4,4	C %
0,34	9,40	10,6	79 %
5,0	31,7	14,2	49,1 %
3,8	30,7	15,8	49,7 %
3,9	29,8	15,4	50,9 %



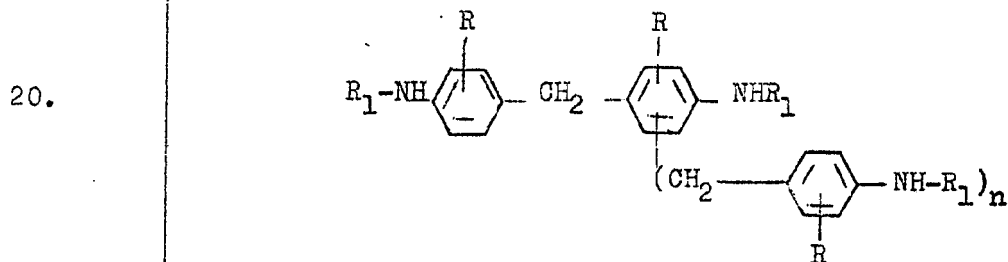
N O T A

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

5. 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 17 de Febrero de 1.973, bajo el número P 23 08 014.0; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que

10. 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 DIAMINODIARILMETANOS; caracterizándose por lo siguiente:

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

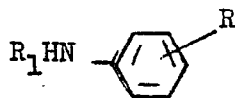


25. en la que n significa un número entero de 0 a 8, R significa hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo aralquilo con 7 a 10 átomos de carbono o un anillo bencénico condensado y R₁ significa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono con una monocarila-

30. *Hez*



mina de fórmula general:



5.

en la que R y R_1 tienen el significado arriba indicado, en presencia de un catalizador sólido, ácido insoluble en el medio de reacción, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de agua.

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el calentamiento se efectúa en forma continua conduciendo la mezcla de amina-agua a través de un catalizador dispuesto en fase estacionaria y calentado a la temperatura de reacción.

15.

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

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, 16 FEB. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
Por E. Elmadoi L. Gasia Fernandez