

423322



11

FC 22-10-75

Int. Cl.:	C 07

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 832-6p 423322

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIAMINO-DIARILMETANOS.

=====

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

=====

La presente invención se refiere a un nuevo - procedimiento para la transformación de poliaminopoliarilmeta nos en diaminodiarilmetanos mediante su disociación con mono aminas aromáticas.

5

Ya es sabido que por reacción de aminas aro



423322

5 máxicas, formaldehído o donadores de formaldehido, en presencia de cata-
lizadores ácidos, o también sin catalizadores (publicación alemana DOS -
2 118 490), se pueden sintetizar los diaminodifenilmetanos. Aquí se ob-
tienen, en todos los casos, considerables cantidades de poliaminopolifenil-
metanos que en la destilación, a realizar en general, quedan retenidos co-
mo producto de cola de la columna. Estos poliaminopolifenilmetanos de -
tres y más núcleos representan mezclas complejas que solamente se pue-
den utilizar industrialmente en un volúmen limitado, por ejemplo, como -
productos intermedios para la obtención de las correspondientes mezclas
10 de poliisocianatos. Los correspondientes diaminodifenilmetanos, por el -
contrario, son valiosos productos de partida para la obtención de los co-
rrespondientes diisocianatos, existiendo por lo tanto una necesidad indus-
trial de un procedimiento que permita la transformación de los poliamino-
polifenilmetanos de tres y más núcleos en los correspondientes diaminodi-
fenilmetanos.
15

Por la patente belga 786.296 se conoce un procedi-
miento para la transformación de poliaminopoliarilmetanos en diaminodia-
rilmetanos por calentamiento de una mezcla de poliaminopoliarilmetanos y
monoarilaminas en presencia de catalizadores sólidos, ácidos, insolubles
20 en la mezcla de reacción.

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 ami-
no aromáticamente enlazados. Esto es especialmente desventajoso en la -
obtención de diaminodifenilmetanos, que representan productos de partida
25 para la obtención de diisocianatos correspondientes, ya que los productos
secundarios no están disponibles para la reacción de fosgenación empleada
para la producción de los correspondientes diisocianato, sino que, por el
contrario, dan lugar a la formación de productos secundarios que están mo-
30 dificados por la acción del fosgeno. Estos productos secundarios modifica-

423322



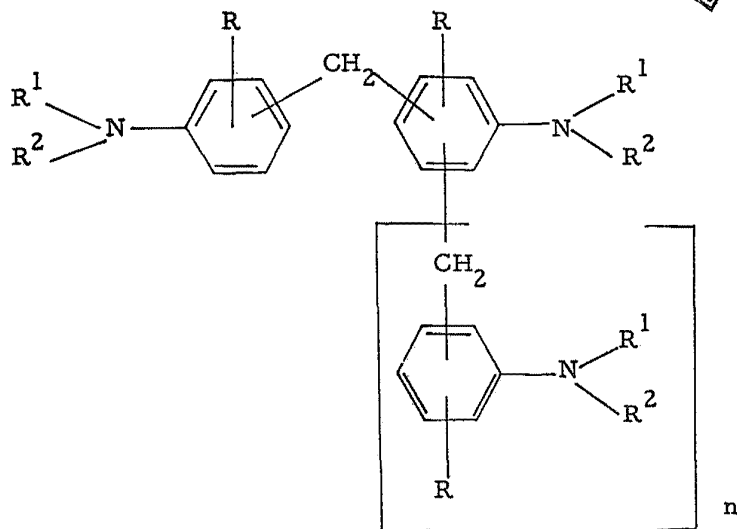
dos tienen la desagradable propiedad de ser lacrimógenos y además producen una rápida desactivación de los activadores empleados generalmente para la obtención de material espumado de poliuretano.

Como se ha descubierto, sorprendentemente, se logra la obtención de diaminodiarilmetanos a partir de poliaminopoliarilmetanos de tres y más núcleos, bajo amplia eliminación de las desventajas mencionadas del procedimiento según el actual estado de la técnica, si la reacción entre los poliaminopoliarilmetanos y la amina aromática se efectúa a temperaturas superiores a 220 ° C, en presencia de agua, en fase líquida. Con este nuevo procedimiento se elimina además el empleo simultáneo de los catalizadores a utilizar según la patente belga 786.296.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de diaminodiarilmetanos, con una mayor proporción de 2,4'-diaminodiarilmetanos, por calentamiento de poliaminopoliarilmetanos con aminas aromáticas, que poseen como mínimo una posición libre en la posición o- ó p- con relación al grupo amino, en fase líquida, que se caracteriza porque la reacción se efectúa en presencia de agua.

En los productos de partida a emplear en el procedimiento de la presente invención se trata de mezclas de poliaminopoliarilmetanos de fórmula general

423322



5 en la que n significa un número entero de 0 a 8, R significa hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo con 1 - 4 átomos de carbono, un -- grupo alcoxi con 1 - 4 átomos de carbono, un grupo aralquilo con 7 - 10 átomos de carbono o un anillo bencénico condensado y R¹ y R², que pueden ser iguales o diferentes, significan hidrógeno, un grupo alquilo -- con 1 - 4 átomos de carbono o un grupo fenilo.

En el procedimiento de la presente invención se emplean preferentemente aquellos poliaminopoliarilmetanos de la fórmula general de arriba donde R, R¹ y R² significan hidrógeno.

10 La fórmula general arriba indicada para las mezclas de poliarilaminas sirve para representar la mezcla en si conocida, que se obtiene de la conocida condensación de arilamina/formaldehído, cuyos dis-
tintos componentes representan esencialmente compuestos comprendidos
bajo la fórmula general arriba indicada. La obtención de las mezclas de -
15 poliarilamina, empleadas como productos de partida, se efectúa en forma conocida por condensación de aminas aromáticas con formaldehído en pre-
sencia de cantidades equimolares ó con cantidades más reducidas hasta --
proporciones catalíticas de ácidos inorgánicos u orgánicos, tales como --

423322

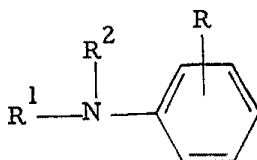


5 ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido acético. La condensación de las aminas aromáticas con formaldehído se puede realizar - también, en forma igualmente conocida, a temperatura elevada, en presencia de cantidades catalíticas de ácidos y sales inorgánicas, tales como cloruro sódico o también en presencia de dióxido de carbono o también bajo ausencia de catalizadores. Según la proporción molar arilamina/formal-

10 dehído 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 adecuados los compuestos de diaminodiaril-

metanos separados por destilación o los poliaminopoliarilmetanos que quedan como residuo de destilación y que contienen solo reducidas cantidades de compuestos de diaminodiarilmetano.

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



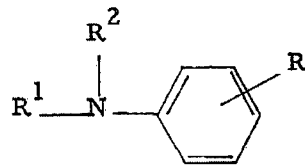
en la que R, R¹ y R² tienen el significado arriba indicado.

20 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, N,N-dimetilanilina, o-, m-, p-benzilanilina, o α -naftilamina. La amina a emplear con preferencia es anilina.

423322



Las mezclas de poliaminopoliarilmetanos 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 % en peso de 4 núcleos y un 5 a 20 %
5 en peso de más núcleos. En una forma de ejecución especial del procedi-- miento de la presente invención se puede partir, sin embargo, también de una mezcla de diaminodiarilmetano compuesta principalmente de 4,4'-isó- meros, lográndose la transformación de una parte considerable de 4,4'-isó- mero en el 2,4'-isómero correspondiente. En esta forma de ejecución es-
10 pecial sirve el procedimiento de la presente invención, por lo tanto, no pa- ra la transformación de poliaminopoliarilmetanos en diaminodiarilmetano, sino simplemente para la transformación de los 4,4'-isómeros en 2,4'isó- meros. Como monoarilamina que se emplea en mezcla con el poliaminopo- liarilmetano, obtenido por condensación de amina/formaldehído, son ade-
15 cuadas las aminas arbitrarias de fórmula



en la que R, R¹ y R² tienen los significados arriba indicados.

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

20 El procedimiento según la presente invención se rea- liza mezclando los participantes de la reacción e introduciéndolos bien en porciones o en forma continua en un reactor de presión, para mantener la fase líquida, y calentando a una temperatura entre 220 y 350 ° C. La pro

423322



5 porción en peso entre los participantes en la reacción, amina aromática y poliaminopolifenilmetano no es crítica y puede oscilar entre 1 : 1 y - - aproximadamente 20 : 1, pero también puede ser mayor o inferior. La transformación de los poliaminopolifenilmetanos en diaminodifenilmetanos será mayor contra mayor sea el exceso en amina aromática. Por esta razón se seleccionarán preferentemente proporciones entre los reactivos de aproximadamente 3 : 1 a 15 : 1.

10 Tampoco la cantidad de agua es crítica y puede oscilar entre menos de un 1 y más de un 300 % en peso de la mezcla de amina empleada para la reacción, preferentemente entre 5 - 100 % en peso.

15 La temperatura de reacción deberá encontrarse por encima de los 220 ° C para lograr una reacción lo suficientemente rápida. Normalmente es antieconómico elevar la temperatura a más de 350 ° C. En algunos casos se observan entonces también reacciones secundarias. - Preferentemente se trabaja entre 260 y 340 ° C, preferentemente entre -- 270 y 320 ° C.

20 Los tiempos de reacción o de permanencia en el - - reactor dependen de la temperatura de reacción y del grado de transformación deseado. Puede encontrarse entre pocos minutos y varias horas. Contra mayor sea la temperatura y más pequeño haya de ser el grado de transformación, más corto podrá ser el tiempo de reacción y viceversa. La -- presión es normalmente la propia presión que es necesaria para mantener la fase líquida. Sin embargo, se puede trabajar también bajo una presión de gas inerte. La elaboración de la mezcla de reacción se efectúa por destilación fraccionada. En la realización continua se puede trabajar en uno o 25 varios evaporadores de capa delgada dispuestos uno detrás del otro o en - columnas de destilación.

30 Los diaminodifenilmetanos, obtenidos según el procedimiento de la presente invención, representan por lo general mezclas - de 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-diaminodiarilmetanos, cuyo contenido en 2,2'- y -

423322



2,4'-isómeros se encuentra considerablemente por encima del contenido -
en estos isómeros que tienen los componentes diamínicos presentes en la
mezcla de partida. El procedimiento de la presente invención es, por lo
tanto, de especial interés industrial para la obtención de mezclas de isó-
5 meros de diaminodifenilmetano ricas en 2,4'-diaminodifenilmetano, me-
diante reacción de polifenilpoliaminas de anilina, ya que tales mezclas de
isómeros de diaminodifenilmetano se pueden transformar por fosgenación
en mezclas de isómeros de diisocianatodifenilmetano, ricas en 2,4'-isóme-
ros, se destacan por una reducida tendencia a la cristalización en compara-
10 ción con el 4,4'-diisocianatodifenilmetano de fácil cristalización. Las ami-
nas obtenibles según el procedimiento de la presente invención son además
adecuadas para la obtención de poliureas y como endurecedores para las -
resinas epoxi.

Los ensayos a continuación se efectuaron en autocla-
15 ves que se limpiaron esmeradamente y se hirvieron varias veces con la -
mezcla de reacción bajo las condiciones de reacción.

Ejemplo 1.

Una mezcla de 1.000 g de anilina, 105 g de poliami-
nopolifenilmetanos con un contenido en diaminodifenilmetano de menos de
20 un 1 % en peso y 3000 g de agua destilada se calienta durante 4 horas a - -
330 ° C. La elaboración destilativa dá 96 g de diaminodifenilmetanos (12,8
% de 2,2'-, 60,2 % de 2,4'- y 24,8 % de 4,4'-; 2,2 % de productos secun-
darios y 22 g de residuo, lo que corresponde a una transformación de un -
79 %).

25 Ejemplo 2.

Una mezcla de 1.000 g de anilina, 150 g de poliami-
nopolifenilmetanos con un contenido en diaminodifenilmetano de menos de
un 1 % en peso y 370 g de H₂O se mantiene durante 30 minutos a 280 ° C.
La elaboración da 19 g de diaminodifenilmetanos y 135 g de poliaminopoli-
30 fenilmetanos como residuo de destilación. El rendimiento de la disociación

423322



asciende por lo tanto, a un 10 % de la teoría. Se deja reaccionar durante 60 minutos a 280 ° C y el rendimiento asciende a un 59 %. (12,7 % de 2, 2'-43,7 % de 2, 4'- y 42,4 % de 4, 4'-isómeros; 1,2 % de productos secundarios).

5

Ejemplo 3.

10

Una mezcla de 500 g de o-toluidina, 64 g de poliaminopoli-(metilfenil)-metano, obtenido de o-toluidina, con un contenido en diaminodimetilfenilmetano de menos de un 1 % en peso y 200 g de agua destilada se calienta durante 120 minutos a 320 ° C. Después de separar por destilación la o-toluidina y el diaminodimetildifenilmetano quedan 24 g de residuo. Este corresponde a un rendimiento de disociación a un 72 %.

Ejemplo 4.

15

Procediendo análogo al ejemplo 3 con un poli-(N-metil)-poliamino-polifenilmetano con un contenido en di-(N-metil)-diaminodifenilmetano de menos de un 1 % en peso y N-metil-anilina, se obtiene un rendimiento en disociación de un 21 %.

Ejemplo 5.

20

Una mezcla de 75 g de poliaminopolifenilmetano con un contenido en diaminodifenilmetano de menos de un 1 % en peso, 500 g de un 2, 6-dimetilanilina y 185 g de agua se mantiene durante 4 horas a 320 ° C. La destilación fraccionada da 36 g de diaminodifenilmetano y 47 g de poliaminopolifenilmetano, lo que corresponde a un rendimiento de aproximadamente un 37 %.

Ejemplo 6.

25

a) Una mezcla de 1.000 anilina, 150 g de poliaminopolifenilmetanos con un contenido en diaminodifenilmetano de menos de un 1% y 370 g de agua se calienta durante 3 horas a 320 ° C. Se obtiene un - -

423322



rendimiento de disociación de un 71 %.

b) El residuo de 6 a) se vuelve a emplear y se disocia en forma análoga con un rendimiento del 65 % (17,5 % de 2,2'-, 55,5 % de 2,4'- y 25,6 % de 4,4'-isómero; 1,4 % de productos secundarios).

5 c) Una nueva disociación del residuo de 6 b) da un rendimiento del 56 %.

De esta manera ha sido disociado el producto inicial (150 g de 6 a) en un rendimiento total superior al 90 %.

Ejemplo 7.

10 a) Una mezcla de 1.000 g de anilina, 150 g de poliaminopolifenilmetanos con un contenido en diaminodifenilmetano de menos de un 1 % en peso y 350 g de agua se mantiene durante 4 horas a 320 ° C. El rendimiento de disociación asciende a un 73 % (5,9 % de 2,2'-, 60,0 % de 2,4'- y 32,3 % de 4,4'-isómero; 1,6 % de productos secundarios).

15 b) Si se repite el ensayo a 350 ° C se obtiene un rendimiento de disociación de un 88 % (10,6 % de 2,2'-, 64,0 % de 2,4'- y 21,3 % de 4,4'-isómero; 4,1 % de productos secundarios).

N O T A

20 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 modificación de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se - hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en la República Federal Alemana, con fecha 17 de febrero de 1.973, Nº. 25 P 23 07 864.0; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los - Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del

25
25



423322

referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para la obtención de diaminodiarilmetanos; caracterizándose por lo siguiente:

1. - Procedimiento para la obtención de diaminodiarilmetanos, con una elevada proporción en 2,4'-diaminodiarilmetanos, - - por calentamiento de poliaminopoliarilmetanos con aminas aromáticas que poseen como mínimo una posición libre en la posición o- ó p-, en fase líquida, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de agua.

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

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

16 FEB. 1974

Madrid,
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
P. P. Firmado: L. Galia Fernández