



A1 423480 760516 C07C 87/50

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 880-Sp.

F.C. 28-11-75

Int. Cl.: C07C 1104B

**423480**

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE CONDENSACION

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

-----  
La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la condensación de aldehídos hidrófobos con aminas aromáticas, especialmente a un procedimiento para la condensación de 2,4-diaminotolueno con benzaldehído para producir 2,2', 4,4'-tetraamino-5,5'-dimetil-trifenilmetano, que a continuación

5

**POOR  
QUALITY**

423480



- 2 -

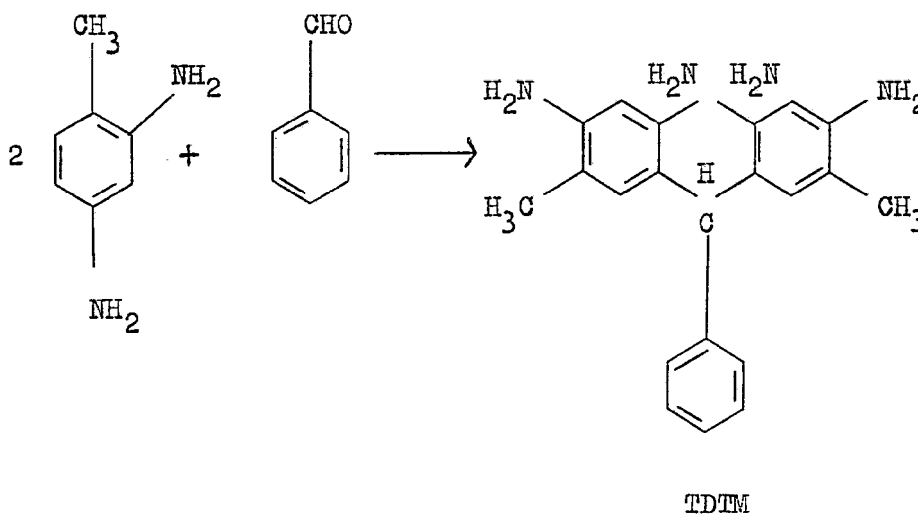
se denomina TDTM.

Por la patente alemana 43.714 se conoce que el ben  
zaldehído se puede condensar con 2,4-diaminotolueno, en presen  
cia de ácidos minerales, al correspondiente derivado de trife-  
nilmetano, el TDTM,

5

10

15



que sirve como importante producto intermedio para la obten-  
ción de colorantes acridínicos.

20

Recientemente se ha reconocido la importancia del  
TDTM como importante producto intermedio para la obtención de  
adhesivos (DOS alemana 1 959 462).

Este empleo implica, sin embargo, unas exigencias  
de pureza al TDTM, que eran ampliamente innecesarias en el cam  
po de aplicación anterior.

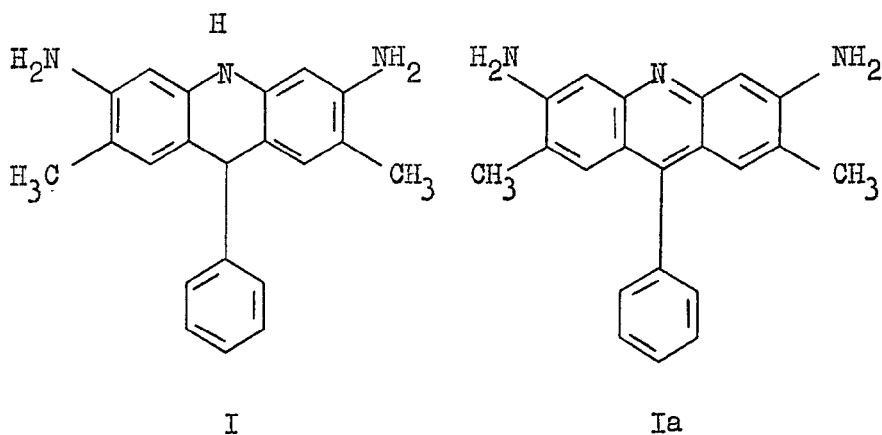
25

El TDTM obtenido según las enseñanzas de la paten-  
te alemana 43 714 citada está impurificado, especialmente por  
etapas previas de colorantes o colorantes, tales como, por  
ejemplo, el acridano I o bien la acridina Ia

423480



- 3 -



15

Como el TDTM, según las enseñanzas de la patente alemana 43 714, de todas maneras se ha de transformar en los colorantes correspondientes, tales impurezas no representan ninguna ventaja. Al emplear el TDTM como producto intermedio para la obtención de adhesivos estas impurezas, que colorean el adhesivo, sí representan una desventaja considerable.

20

Según las enseñanzas de la Patente alemana 43 714, el TDTM también se puede obtener ampliamente libre de impurezas coloreantes, y esto cuando la condensación se efectúa en medio alcohólico, el dihidrocloruro del TDTM se separa y mediante tratamiento con lejía sódico se obtiene la base libre.

25

La buena calidad del producto se logra aquí mediante un procedimiento de fabricación complejo y costos en el que a fin de cuentas, se aprovecha la difícil solubilidad del TDTM . 2 HCl en etanol para la operación de purificación.

30

Mediante el procedimiento de la presente invención se descubre un nuevo camino para la obtención de los productos de condensación de la clase del TDTM, que evita las desventa-

423480



- 4 -

jas mencionadas de los procedimientos del actual estado de la técnica y que, en forma sencilla, permite la obtención de productos de condensación de calidad impecable.

5 Objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de productos de condensación por la condensación catalizada mediante ácidos de aminas aromáticas con aldehídos hidrófobos en fase de reacción acuosa, que se caracteriza porque los reactivos se hacen reaccionar en forma dispersada en agua.

10 En el procedimiento de la presente invención se someten las aminas aromáticas, junto con un aldehído hidrófobo y un catalizador ácido en forma dispersada, a una reacción de condensación a temperaturas de 20 - 120, preferentemente 40 - 70°C durante un período de unas 2 - 10, preferentemente 3 - 6  
15 horas, y el producto de condensación resultante, en caso dado, presente en forma de las sales amónicas correspondientes, se somete a una elaboración alcalina en sí conocida.

20 Para la realización del procedimiento de la presente invención es suficiente mantener los participantes en la reacción, durante el período de tiempo mencionado, en forma dispersada en agua y dentro del margen de temperatura indicada.

25 En la realización del procedimiento de la presente invención se encuentra la proporción molar entre la amina aromática y el aldehído hidrófobo preferentemente entre 3 : 1 y 1,5 : 1, especialmente 2 : 1. Con preferencia se emplean en el procedimiento de la presente invención 0,1 - 0,9, especialmente 0,4 - 0,6 moles de catalizador de ácido por gramo-equivalente de grupos amino presentes en las aminas aromáticas.

30 Aminas aromáticas, adecuadas para el procedimiento

423480



- 5 -

de la presente invención son, por ejemplo, anilina, 1,3-diaminotolueno, -naftilamina, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno ó 4,4'-diamino-difenilmetano. Por el procedimiento de la presente invención se emplea preferentemente el 2,4-diamino

5 tolueno como amina aromática.

Aldehídos hidrófobos adecuados para el procedimiento de la presente invención son especialmente los aldehídos aromáticos, tales como, por ejemplo, benzaldehído, p-nitrobenzaldehído, o-nitrobenzaldehído, derivados halógeno-sustituídos del benzaldehído, o salicilaldehído. En principio se puede

10 realizar el procedimiento de la presente invención también empleando aldehídos alifáticos hidrófobos de fórmula general R-CHO, donde R significa, por ejemplo, un resto hidrocarburo alifático hidrófobo con 6 - 17 átomos de carbono.

Catalizadores de ácido, adecuados para el procedimiento de la presente invención, son especialmente los ácidos minerales fuertes tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bromhídrico, ácido iodhídrico, pero también los ácidos orgánicos, tales como, por ejemplo, ácido

15 acético, ácido cloroacético, ácido cítrico, ácido fórmico. El catalizador de ácido a emplear preferentemente en el procedimiento de la presente invención es el ácido clorhídrico.

El mantenimiento de una dispersión acuosa durante la reacción según la presente invención se puede efectuar fundamentalmente de dos formas:

25

- a) mediante el empleo de un emulsionante adecuado y/o
  - b) mediante mantenimiento de fuerzas de cizallamiento que produzcan una mezcla continua del sistema.
- 30

423480



- 6 -

Emulsionantes adecuados son, especialmente, los com  
puestos de adición de óxido etilénico tal y como se describen  
por ejemplo en "Oberflächenaktive Anlagerungsprodukte des Athy  
lenoxids" (1.959) por Dr. Schönfelder en "Wissenschaftlichen  
5 Verlagsgesellschaft mbH", Stuttgart". Ejemplos típicos de ta-  
les emulsionantes son los conocidos alquilfenolpoliglicoléter-  
res con aproximadamente 30 - 80 moles de óxido etilénico injer-  
tado, especialmente los correspondientes derivados de nonilfe-  
nol, pero también los aralquilfenoles etoxilados, especialmen-  
10 te los benzilfenoles con aproximadamente 50 moles de óxido  
etilénico injertado. Los emulsionantes se emplean en cantida-  
des de un 1 - 5 % en peso, referido al aldehído hidrófobo, y  
en la realización del procedimiento de la presente invención  
se agregan convenientemente al aldehído antes de que éste sea  
15 adicionado a la solución amínica ácida acuosa, presentada, en  
caso dado, agitando simultáneamente.

El procedimiento de la presente invención se puede  
realizar también bajo ausencia de emulsionantes cuando, median-  
te el empleo de aparatos mezcladores adecuados, es decir, que  
20 permitan una transmisión de un rendimiento agitador de como mí-  
nimo  $10 \text{ KW/m}^3$ , se cuide de que durante la duración total de la  
reacción según la presente invención los componentes insolu-  
bles en agua se encuentran en forma dispersada. Aparatos mez-  
cladores adecuados se describen, por ejemplo, en la publica-  
25 ción alemana DOS 1 643 471.

En la realización del procedimiento de la presente  
invención se obtienen, bajo exclusión de disolventes orgánicos  
productos de condensación que también satisfacen las altas exi-  
gencias de pureza para su ulterior empleo como productos inter-  
30 medios para la obtención de adhesivos. Mediante la fosgena-

423480



- 7 -

5 ción, en sí, conocida, del TDTM que se obtiene según el procedimiento de la presente invención, se obtiene el correspondiente tetraisocianato con un índice de color de iodo que se encuentra entre 80 y 130, que gracias a esta reducida descoloración, es excelentemente adecuado como componente en adhesivos según las enseñanzas de la publicación alemana DOS 1 959 462. Otra ventaja no despreciable del procedimiento de la presente invención, en comparación con el procedimiento de la patente alemana 43 714, es finalmente que se obtienen unos rendimientos de productos de procedimiento considerablemente mejorados. (Véase tabla a continuación).

10 EJEMPLO 1

122 g (1 mol) de 2,4-diaminotolueno se disuelven, a 50°C, en 500 g de agua y 80 cc (1 mol) de ácido clorhídrico, bajo nitrógeno. A la solución agitada se le agrega, en una sola vez, una solución de  
15 1,5 g de emulsionante [4-metil-4'-hidroxi-difenil-etano-(1,1) etoxilado (50 moles de  $\text{AO}$ )] en 53 g (0,5 moles) de benzaldehído y se agita durante 3 horas a 20 50°C. El enturbiamiento inicial desaparece después de unos 20 minutos y se obtiene una solución marrón clara. A continuación se vierte la mezcla de reacción en una solución de 44 g (1,1 moles) de NaOH en 800 cc de agua y se sigue agitando durante una hora. A continuación se ajusta con ácido clorhídrico a un pH de 8 - 9, el TDTM precipitado se separa por succión 25 se lava con agua hasta estar libre de sal común y se seca en vacío a 80°C.

Rendimiento: 162 g (97,5 de la teoría);

Indice del color de iodo del isocianato correspondiente en solución al 20 % en cloruro metilénico:  $\sim 90$ .

423489



- 8 -

EJEMPLO 2

En una copa de sulfatación de 2 litros, dotada de un agitador de disco del diámetro  $d = 4$  cm y 4 interruptores de corriente, se agitó una solución de 244 g (2 moles) de 2,4-diaminotolueno y 160 cc (2 moles) de ácido clorhídrico en 1000 g de agua tan fuertemente de manera que por el agitador fuese transmitida sobre la solución una potencia de  $15 \text{ KW/m}^3$ .

A esta solución se le gotearon en el transcurso de 40 minutos 106 g (1 mol) de benzaldehído.

El enturbiamiento inicialmente existente desaparece después de pocos minutos y se obtiene una solución marrón que se sigue agitando durante 4 horas a  $50^{\circ}\text{C}$  y se elabora análogo al ejemplo 1. Rendimiento: 320 g (96,4 % de la teoría); Índice de color de iodo del isocianato correspondiente en solución al 20 % en cloruro metilénico:  $\sim 115$ .

La tabla a continuación permite una comparación directa del procedimiento de la presente invención o bien de los correspondientes productos del procedimiento con el procedimiento o bien los productos de procedimiento del actual estado de la técnica.

Los datos referidos al procedimiento del estado de la técnica se determinaron después de una exacta reproducción de los correspondientes ejemplos de ejecución de las publicaciones mencionadas para la obtención de las correspondientes tetraaminas, o bien después de efectuada la fosgenación de las tetraaminas así obtenidas.

423 480



423 480



T a b l a

Literatura: Procedimiento	Disolvente	Número de etapas del procedimiento	Rendimiento	Índice de color dejado del isocianato en solución al 20 % en cloruro metilénico
Patente alemana 43 714 (Ejemplos I + II)	Agua	3	50 %	> 1100
Patente alemana 43714 (Ejemplo IIa)	Agua/etanol	2	80 %	~ 400
Patente alemana 43 714 (Ejemplo II b)	Etolol	3	80 %	~ 80
R. Meyer, R. Gross Ber. 32, 2327 ff	Etolol	3	80 %	~ 70
Según la presente invención	Agua, emulsionante	2	> 95 %	~ 90
Según la presente invención	Agua	2	> 95 %	~ 105

423 480



- 9 -

T a b l a

Literatura: Procedimien- to	Disolvente	Número de eta- pas del proce- dimiento	Rend
Patente alemana 43 714 (Ejemplos I + II)	Agua	3	
Patente alemana 43714 (Ejemplo IIa)	Agua/etanol	2	
Patente alemana 43 714 (Ejemplo II b)	Etanol	3	
R. Meyer, R. Gross Ber. <u>32</u> , 2357 ff	Etanol	3	
Según la presente invención	Agua, emulsionante	2	>
Según la presente invención	Agua	2	>

423480



Rendimiento      Índice de color dejado  
del isocianato en solu-  
ción al 20 : en cloruro  
metilénico

---

50 %	>1100
80 %	~ 400
80 %	~ 80
80 %	~ 70
>95 %	~ 90
>95 %	~ 105

423480



- 10 -

N O T A

5            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 presen-  
10            tada en Alemania, con fecha 22 de febrero de 1973, bajo el número P 23 08 724.3, acogándose 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 PRODUCTOS  
DE CONDENSACION; caracterizándose por lo siguiente:

15            1ª.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación, por condensación catalizada con ácidos de -  
aminas aromáticas con aldehídos hidrófobos en fase de reac-  
ción acuosa, caracterizado porque los participantes en la -  
reacción se hacen reaccionar en forma dispersada en agua.

20            2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los participantes en la reacción se dispersan en agua empleando preferentemente emulsionantes no -  
iónicos.

25            3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los participantes en la reacción se dispersan en agua mediante un grupo mezclador generador de alta turbulencia.

30            4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque como amina aromática se emplea 2,4-amino  
tolueno y como aldehído hidrófobo el benzaldehído.

423480



- 11 -

5ª.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación, tal y como queda sustancialmente descrito - en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid 21 FEB. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

B. GONZALEZ AGUIRRE Y LIZASO  
p. p. Firmado: L. Gueita Fernández