



426820

Int. Cl.:	C07C

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

Por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIARIL-AMINAS DOTADAS DE PUENTES DE METILENO", a favor de EFIM BILLER, de nacionalidad austriaca y domiciliado en Rue Saint-Pierre 30, TRIBOURG (Suiza)

MEMORIA DESCRIPTIVA

De acuerdo con el estado actual de la técnica es sabido que se pueden obtener bases de la serie del difenilmetano, condensando para ello aminas aromáticas con aldehidos alifáticos en un medio ácido, en especial muriático, y empleando a este particular los ácidos en cantidades distintas. La condensación se logra también en solución acuosa neutra o solución alcohólica alcalina, obteniéndose diaminodiarilmetanos, productos de condensación de peso molecular correspondientemente más alto o bases cíclicas llamadas anhidroformaldehídi-

5.

10.



- cas, que después se transforman en las correspondientes sales de las bases de difenilmetano con ayuda de ácidos minerales, a temperatura elevada. Para la obtención de las bases libres hay que partir de las sales correspondientes, y con ayuda
5. de lejías, tales como sosa o lejía sódica, producir las correspondientes bases libres de la serie del difenilmetano. Un gran inconveniente de estos procedimientos consiste en que el ácido mineral y la lejía tienen que ser empleados en cantidades considerables, produciéndose con ello sales indeseables de
10. estos ácidos minerales y lejías, que naturalmente no pueden ser empleados ya, por ejemplo, como catalizadores. Es evidente que ésto resulta antieconómico.

- Se ha descubierto ahora que la obtención de poliaril-aminas dotadas de puentes de metileno puede conseguirse de manera sencilla y económica, sin que sea necesario emplear ácidos
15. de acción catalítica o respectivamente neutralizadores.

- Se ha descubierto ahora, asimismo, que la obtención de las poliaril-aminas dotadas de puentes de metileno, puede ser también muy rentable incluso sin recuperación del catalizador,
20. puesto que se pueden conseguir mediante un nuevo método de trabajo varias mejoras frente al estado actual de la técnica en lo que se refiere al consumo de ácido clorhídrico y álcali, rendimiento volumétrico y formación de indeseables, compuestos N-metílicos.

25. Con relación al rendimiento espacial, la modificación del procedimiento desempeña un papel especialmente importante. De acuerdo con el estado actual de la técnica, se emplean al menos 0,5, pero casi siempre 1 volumen de agua por cada volumen de anilina. Este agua está compuesta en parte por agua de formaldehído, agua de la reacción del formaldehído, agua del áci-
- 30.



do clorhídrico y, eventualmente, una adición extra de agua, con el fin de asegurar una conducción buena de la reacción. Los aparatos necesarios para ello deben ser resistentes a la corrosión por el ácido clorhídrico, lo que origina naturalmente costes grandes.

5.

Para la calidad de los isocianatos es decisivo que el contenido de compuestos N-metílicos sea mínimo, puesto que de otro modo se forman cantidades grandes del llamado cloro saponificable. Por el procedimiento conforme al invento, apenas se forman compuestos N-metílicos, o bien tan solo en cantidades mínimas.

10.

El invento consiste por consiguiente en un procedimiento para la obtención de poliaminas en varias fases, procedimiento que está caracterizado porque

15.

a) se hacen reaccionar entre sí aminas aromáticas que tengan al menos un átomo de hidrógeno en el grupo amino, y que tienen que estar sin sustituir en al menos una de las posiciones 2, 4 ó 6 del núcleo aromático y aldehidos alifáticos, en ausencia de un catalizador, formándose los así llamados condensados previos;

20.

b) se separa el agua una vez terminada la reacción;

c) el condensado previo así obtenido se hace reaccinar en presencia de sales ácidas de las aminas aromáticas o de sus productos de condensación con aldehidos alifáticos saturados o de sus mezclas, y en disolventes orgánicos polares hidrosolubles, eventualmente en presencia de agua, que en las condiciones de la reacción permanezcan indiferentes, o bien en presencia de un ácido mineral acuoso o sales ácidas acuosas de las aminas aromáticas, eventualmente en presencia de disolven-

25.

30.

tes orgánicos polares, que permanezcan indiferentes en las



condiciones de la reacción, después de lo cual, o bien se extrae el catalizador empleado mediante lavado con agua, volviendo a ser utilizado, o bien se neutraliza con un álcali.

- En la primera fase del procedimiento de acuerdo con el
5. invento, se juntan de la manera usual una amina aromática y el aldehído alifático, en ausencia de cualquier catalizador ácido o de otra especie, llevándose a cabo la reacción sustancialmente de la manera descrita por Cohn en "Zeitschrift für angewandte Chemie" XIV (1901), pág. 311. Los reactivos se jun-
  10. tan por lo tanto de cualquier manera apropiada, con preferencia mezclándolos, a cuyo particular se agrega la amina aromática al aldehído, o preferentemente este último a la primera. Como aldehído se prefiere el formaldehído. Este se emplea con preferencia en forma de su solución acuosa, por ejemplo, como
  15. solución al 37 %, usual en el comercio, si bien se puede utilizar también, si así se desea, en una de sus formas polímeras, es decir, como paraformaldehído o trioximetileno. Tampoco tiene transcendencia alguna la temperatura a que se junten los reactivos. En honor a la sencillez se suele realizar ésto por
  20. lo general a temperatura ambiente, o sea, a 20 ó 25<sup>o</sup>C, si bien se puede trabajar también a temperatura más baja o más alta.

- La reacción discurre en forma exotérmica, pero puede ser dominada fácilmente mediante la regulación de los aparatos de adición de los reactivos, o en caso necesario mediante refrigeración desde fuera. Si bien la temperatura de la reacción
25. no es crítica en esta primera fase del procedimiento, no se deja preferentemente que pase de aproximadamente 100<sup>o</sup>C. Por lo demás tiene de por sí un límite superior, en cuanto que no puede subir hasta por encima del punto de ebullición de la
  30. mezcla reaccionante, que contiene el agua de reacción.



En la fase siguiente se junta el condensado previo así obtenido con una solución de catalizador, que se obtiene disolviendo sales ácidas de las aminas aromáticas o de sus productos de condensación con aldehidos alifáticos saturados o sus mezclas, en disolventes orgánicos polares hidrosolubles, eventualmente en presencia de agua, agitando ambas cosas o aplicando otros métodos físicos, con lo que se forma una solución clara al cabo de unos minutos.

Esta fase de la reacción puede tener lugar dentro de una gama amplia de temperaturas. Ha demostrado ser ventajoso realizar la mezcla a una temperatura de 10 - 100° C, con preferencia de 25 - 70° C, y hacerla reaccionar a esta temperatura durante 1 minuto hasta 360 minutos, con preferencia 20 a 90 minutos.

Durante este tiempo tiene lugar una transposición del formaldehido anhidro y la metilen-dianilina originalmente existentes, en amino-bencilaminas. Se observa también la formación de diamino-difenilmetanos.

Para otra transposición en poliaril-aminas dotadas de puentes de metileno, se calienta la solución a una temperatura de 60 a 150° C, con preferencia de 70 a 130° C, para a esta temperatura llevar a cabo la transposición practicamente total en poliaril-aminas dotadas de puentes de metileno. En esta etapa precisa la reacción tiempos de 10 minutos a 8 horas, con preferencia de 30 minutos a 3 horas. Temperaturas más altas significan tiempos más cortos.

Cualquier aril-amina primaria o mezcla de aril-aminas primarias puede ser empleada en el procedimiento conforme al invento, que es apropiado en especial para aril-aminas primarias que posean un núcleo aromático, que esté sin sustituir en po-



sición p con respecto al grupo amino.

Ejemplos de aril-aminas primarias que pueden ser utilizadas en el presente procedimiento son la anilina, m-toluidina, o-toluidina, m, o/y isómeros similares de la propil-

5. anilina, butil-anilina, o/y m-anisidina y fenetidina, 2,3,5-trimetil-anilina,  $\alpha$ -naftil-amina, 2,4 y 2,6-xilidindi-amina, 2,4 y 2,6-dietil-anilina, 2-metil-6-etil-anilina, m-bencil-anilina, o/y m-cloranilina, m-bromoanilina, 2,4 y 2,6-tolilendiamina, 1,5-naftilendiamina y/o y m-fenilendiamina.

10. Los aldehidos alifáticos saturados comprenden, pro ejemplo, formaldehido, acetaldehido y butiraldehido. El formaldehido se emplea en el procedimiento conforme al invento con preferencia en forma de una solución acuosa. Pueden emplearse las soluciones obtenibles en el comercio, con una concentración de 30 -  
15. 40 %. Agentes productores de formaldehido, tales como, por ejemplo, paraformaldehido y trioxano, que generan formaldehido "in situ", pueden ser empleados asimismo.

- En términos generales determina esta relación anilina/formaldehido la relación cuantitativa entre di(aminofenil)metano  
20. y polimetilan-polifenil-aminas más elevadas en el producto final, en el sentido de que al crecer el exceso de anilina, también contiene el producto final más di(aminofenil)metano. Ahora bien, conforme a la experiencia desaparece esta influencia cuando la relación anilina/formaldehido se eleva hasta por  
25. encima de aproximadamente 8 : 1; si bien, puede evidentemente ser sobrepasada sin menoscabo de las ventajas del invento.

- Por catalizadores ácidos deben entenderse las sales ácidas de ácidos inorgánicos y orgánicos, que se disocian al menos parcialmente formando un protón, con las aminas empleadas  
30. para la reacción o respectivamente formadas en ella. Ejemplos



de ácidos orgánicos son los ácidos sulfónicos orgánicos, tales como, por ejemplo, el ácido metansulfónico, al ácido bencenomonosulfónico y disulfónico, el ácido toluenosulfónico y los ácidos cloroacéticos. Son preferibles el ácido bromhídrico y el ácido metansulfónico.

5.

Las sales que sirven como catalizadores pueden ser obtenidas antes de la reacción, o bien "in situ".

Para el trabajo con neutralización del catalizador, se prefiere el empleo de ácido clorhídrico. Para conseguir una dominación mejor de la temperatura es ventajoso hacer reaccionar este ácido clorhídrico con el equivalente correspondiente de anilina, para emplear esta solución acuosa como catalizador en la reacción con condensado previo. Con ello se reduce a un mínimo la formación de temperatura en la zona de mezcla, con lo que se influye favorablemente también en la calidad del producto acabado con relación a la viscosidad y a la formación de compuestos N-metilicos.

10.

15.

Como disolventes orgánicos polares hidrosolubles se pueden utilizar alcoholes alifáticos saturados con 1 a 4 átomos de carbono, tales como alcoholes monovalentes, por ejemplo, alcohol metílico, alcohol etílico y alcohol isopropílico, o bien alcoholes polivalentes, en especial bivalentes, por ejemplo, glicol etilénico, que permanezcan indiferentes en las condiciones de la reacción, es decir, que no reaccionen con las aminas o respectivamente con núcleos fenílicos, o bien sus mezclas. En especial se pueden emplear los llamados disolventes apróticos, tales como, por ejemplo, dimetilsulfóxido, dimetilsulfona, tetrametilensulfona ("sulfolan").

20.

25.

Para el trabajo con alcoholes de bajo punto de ebullición, se puede utilizar o respectivamente volver a emplear el cata-

30.



lizador, bien sea en forma sólida, o bien disuelto en agua o respectivamente en disolventes orgánicos polares hidrosolubles de alto punto de ebullición, tales como glicol etilénico y sulfolán, eventualmente con adición de agua.

5. En efecto, se ha comprobado que diversas sales de aminas aromáticas, o respectivamente de sus productos de condensación, con aldehidos, son peor solubles o incluso insolubles en disolventes polares. Mediante la adición de agua se disuelven estas sales totalmente, y permanecen totalmente disueltas, incluso, a temperatura ambiente.

La cantidad de los disolventes orgánicos polares hidrosolubles pueden variar ampliamente, por ejemplo, desde 5, en especial 15 %, hasta 150, en especial 80 % en peso.

15. La cantidad del catalizador ácido puede variar asimismo ampliamente, oscilando entre 0,001 y 0,5 moles con relación a la amina aromática, con preferencia entre 0,01 y 0,15 moles.

El procedimiento puede ser puesto en práctica de manera continua y también de manera discontinua. El catalizador puede en ambos casos ser utilizado de nuevo.

20. El procedimiento descrito es especialmente interesante para el método de trabajo en que el catalizador ácido se lava con agua y, una vez eliminado el exceso de agua, es conducido en ciclo para ser aprovechado nuevamente.

25. En la elaboración de la mezcla de la reacción se pueden agregar también disolventes orgánicos no miscibles con agua, con objeto de facilitar el lavado del catalizador.

30. Como tales disolventes pueden emplearse todos los disolventes orgánicos que no sean miscibles con agua, pero que si disuelvan las poli-aminas y anilinas. Así, por ejemplo, se pueden utilizar tolueno, benceno, xilol, pseudocumol y otros di-



solventes aromáticos. Asimismo se pueden emplear hidrocarburo, clorobenceno, diclorobenceno y otros.

- Es ventajosa para el proceso la reacción en varias etapas de temperatura, por ejemplo, en tres etapas: A aproximadamente 0 a 40° C, a aproximadamente 40 a 80° C, y a aproximadamente 80 a 120° C. El tiempo de permanencia en las diversas etapas no es crítico, pudiendo variar dentro de gamas amplias, en sí conocidas. Así, por ejemplo, puede ascender el tiempo de permanencia a 0,5 - 2 horas.
5. Después de extraído el catalizador mediante lavado, se destila la fase orgánica, destilando primeramente el agua restante y la anilina, así como eventualmente el disolvente adicional; se obtiene una mezcla de bases fenílicas, que puede pasar a su elaboración exenta de agua.
10. La reacción c), es decir, la transformación del condensado previo, puede tener lugar en varias etapas, en especial en dos etapas, llevándose a cabo la primera fase entre 0 y 70° C, con preferencia entre 20 y 60° C, y la segunda fase entre 60 y 150° C, con preferencia entre 75 y 120° C.
15. En el presente procedimiento, el ácido empleado en cantidades catalíticas para la condensación es extraído mediante lavado con agua en forma de sales de las poliaril-aminas dotadas de puentes de metileno.
20. Era de esperar que estas poliaril-aminas dotadas de puentes de metileno ligados con ácido, tuvieran la misma composición que tiene la fase orgánica obtenida en el lavado.
25. Ante la natural sorpresa se ha descubierto que las poliaril-aminas dotadas de puentes de metileno disueltos y ligados en el agua mediante ácido tienen una composición absolutamente distinta, en especial en lo que respecta al contenido del nú-
- 30.



cleo 2, así como a la combinación de sus isómeros.

5. Se ha descubierto que mediante lavado o respectivamente extracción de la fase acuosa con la amina de partida (anilina, toluidina, anisidina y otras), se puede intercambiar en la sal acuosa el producto de la reacción rico en 4,4, por la amina de partida, con lo que el producto rico en 4,4 queda libre de ácido.

10. Se ha comprobado asimismo que si esta solución acuosa se lava al calor con anilina pura o respectivamente se extrae a contracorriente, se pueden expulsar mediante la anilina las poliarileaminas, con lo que se obtiene una sal acuosa consistente preponderantemente en clorhidrato de anilina y una fase acuosa, que tiene un contenido de núcleo 2 mucho más alto en comparación con el producto original de la reacción, así como un contenido más alto de 4,4 en el núcleo 2. De ello resulta la posibilidad de obtener, además del producto de condensación, otro segundo con un contenido mucho más alto de núcleo 2, así como de 4,4.

20. En la extracción de la solución acuosa con, por ejemplo, anilina pura y, por ejemplo, en una columna de extracción de varias fases, se consigue expulsar de la sal casi toda la poliamina, e intercambiarla por la anilina de partida. Si se tiene interés en obtener productos con un alto contenido de 4,4-diamina (superior a 95 %), es ventajoso trabajar con cantidades de ácido de 0,1 hasta 0,3 moles. En este caso se obtienen dos corrientes, la primera de las cuales contiene un producto de aproximadamente 50 a 80 % de núcleo 2 y aproximadamente 88 a 93 % de 4,4-isómeros, mientras que la segunda contiene un producto con aproximadamente 80 a 95 % de núcleo 2 y aproximadamente 95 a 100 % de 4,4-isómeros.

25.

30.



Los exámenes analíticos fueron realizados mediante cromatografía de la fase gaseosa en una columna de 1 m llena con caucho de silicona sobre un substrato, empleando antraceno como sustancia de referencia.

5. EJEMPLOS :

Ejemplo 1

En un recipiente de doble pared, provisto de un agitador KPG y conectado a un termostato, se vierten 558 g. de anilina = 6 moles, y a 25° C se agregan a gotas 218,7 g de formaldehído al 37 % = 2,7 moles. Después de terminada la adición a gotas, se sigue agitando todavía 2 horas a 25° C, y a continuación se caldea hasta 70° C. Después de 10 minutos a 70° C se para, obteniéndose 607 g de condensado previo, además de 165 g de agua de reacción y de formaldehído.

15. 607 g del precondensado se calientan entonces en un recipiente de doble pared a 40° C, agitando, y rápidamente se agregan 600 g de catalizador consistente en

440 g de sulfolan,

80 g de agua

20. 65 g de sal clorhídrica del producto de condensación de anilina-formaldehído (0,36 moles de HCl).

La carga corresponde a una relación de 1 mol de anilina por 0,45 moles de formaldehído y 0,06 moles de HCl.

25. En el transcurso de 1 a 2 minutos se forma bajo desarrollo de calor una solución homogénea. Esta se mantiene durante 1 hora a 40° C, y durante otra hora más a 97° C.

Una vez finalizada la reacción, se enfria hasta 75° C y se lava varias veces con agua. El agua de lavado se recoge y se deja enfriar. Se separa con ello otra nueva capa orgánica

30.



que se agrega al producto.

El agua lavado se vuelve a concentrar a aproximadamente 600 g, después de agregar sulfolán destilado, evaporándola para ello en un evaporador rotativo, y se vuelve a emplear para la reacción.

5.

La capa orgánica se libera en el vacío de la anilina no transformada, del sulfolán y del agua residual, y el producto obtenido se analiza por vía de cromatografía de gases.

El producto consiste en aproximadamente 68 % de productos de dos núcleos y 32 % de productos de condensación de 3 núcleos y superiores.

La parte de 2 núcleos consistió en:

- |     |      |               |                      |
|-----|------|---------------|----------------------|
|     | 91   | % de 4-4      | diaminodifenilmetano |
|     | 7,6  | % de 2-4-     | "                    |
| 15. | 1,2  | % de 2-2-     | "                    |
|     | 0,08 | % de N-metilo |                      |

### Ejemplo 2

Se trabaja del mismo modo que en el ejemplo 1, pero con 75 g de la sal bromhídrica de un producto de condensación a base de anilina-formaldehído en calidad de catalizador. La composición del producto de la reacción es similar al ejemplo 1.

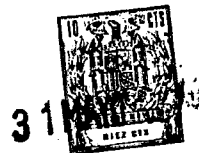
20.

### Ejemplo 3

En una instalación continua similar al esquema 1 se bombean a través de la conducción-1,5 litros de anilina, y a través de la conducción-2-1,8 litros de formaldehído al 37 %. El recipiente de agitación A, está calculado para un tiempo de permanencia de 2 horas y para 50° C. A continuación pasa la mezcla formada a un separador B, donde al cabo de un tiempo de permanencia de 15 minutos a 75° C, el producto se separa en dos capas. La fase superior que contiene agua de la reacción

25.

30.



y del formaldehído, es retirada a través de la conducción 4.

5. El precondensado pasa al recipiente de agitación C ( $t = 40^{\circ} \text{C}$ ), a donde llegan también a través de la conducción 14 4,7 litros de solución del catalizador, procedentes del evaporador F.

10. Se forma una solución homogénea que, al cabo de 1 hora de tiempo de permanencia, pasa al reactor D a través de la conducción 6. Después de un tiempo de permanencia de 1 hora a  $97^{\circ} \text{C}$ , el producto de la reacción pasa a una extracción a contracorriente de varias fases, donde es extraído el catalizador mediante lavado con aproximadamente 3,5 litros de agua a la hora.

15. La fase orgánica se libera bajo vacío en el evaporador G del agua residual, del sulfolán y de la anilina.

La fase acuosa, a la que se agrega sulfolán destilado, se vuelve a concentrar en el evaporador F hasta aproximadamente 4,7 litros, y se devuelve al recipiente de agitación C.

20. El producto consiste en aproximadamente 68 % de núcleo 2, que a su vez tiene la composición siguiente:

- 1,1 % de 2,2 diaminodifenilmetano
- 8,2 % de 2,4 "
- 90,7 % de 4,4 "
- < 0,1 % de N-metilo

25. La solución de catalizador empleada en este ejemplo tenía la composición siguiente:

- 88 % en peso de sulfolán
- 9,5 % en peso de clorhidrato de bases de fenilo
- 2,5 % en peso de agua,

30. lo que corresponde a una relación molar anilina/formaldehído/



HCl de 1 : 0,40 : 0,06.

Ejemplo 4

En un recipiente de doble pared, provisto de un agitador KPG y conectado a un termostato, se vierten 558 g de anilina = 6 moles y, a 25° C, se agregan a gotas 218,7 g de formaldehido al 37 % = 2,7 moles. Después de terminada la adición a gotas se sigue agitando todavía durante 2 horas a 25° C, y a continuación se caldea hasta 70° C. Después de 10 minutos a 70° C se para, obteniéndose 607 g de precondensado a la vez que 165 g de agua de la reacción y de formaldehido.

607 g de precondensado se calientan entonces en un recipiente de doble pared hasta 40° C, agitando, y se agregan 12 g de HCl al 37 %.

Durante la adición del ácido se mantiene la temperatura a 40-45° C. Una vez terminada la adición del ácido, se mantiene durante 45 minutos a 45-50° C, elevándose entonces hasta 97° y se mantiene así durante 1 hora. Después de terminada la reacción se enfría hasta 75° C, se neutraliza con NaOH acuosa, y después se lava varias veces.

La carga corresponde a una relación de 1 : 0,45 : 0,02.

La capa orgánica se libera bajo vacío de la anilina no transformada y del agua residual, y el producto obtenido se analiza por vía de cromatografía de gases.

El producto consiste en aproximadamente 66 % de productos de 2 núcleos y 40 % de productos de condensación de 3 núcleos y más elevados.

La parte de 2 núcleos consistió en:

- 91,8 % de 4-4 diaminodifenilmetano
- 8,0 % de 2-4 "
- 0,2 % de 2-2 "



< 0,1 % de N-metilo

Ejemplo 5

5. Se trabaja del mismo modo que en el ejemplo 4, pero en lugar de 12 g de HCl concentrado, se agregan 3 g. Esto corresponde a una relación de anilina/formaldehido/Hcl de 1 : 0,45 : 0,005.

Se obtiene el producto siguiente:

10. 84 % de 4-4 diaminodifenilmetano  
11 % de 2-4 "  
5 % de 2-2 "  
< 0,05 % de N-metilo.

Ejemplo 6

15. En una instalación continua similar al dibujo adjunto se bombean a través de la conducción 1, 9,3 kg de anilina (100 moles), y a través de la conducción 2, 3,56 kg de formaldehido al 37 %. El recipiente de agitación A está calculado para un tiempo de permanencia de 2 horas y para 30° C. A continuación pasa la mezcla formada a un separador B, donde al cabo de un tiempo de permanencia de 15 minutos, a 75° C, el producto se separa en dos capas. La fase superior, que contiene agua de la reacción y de formaldehido, es retirada a través de la conducción 4.

La carga corresponde a una relación de 1 : 0,411 : 0,06.

25. El precondensado (aproximadamente 10 kg) pasa al recipiente de agitación C (t = 40° C), al que llegan también, a través de la conducción 14, 1,6 kg de solución de catalizador consistentes en

30. 600 g de ácido metansulfónico  
400 g de agua y  
600 g de anilina.



La mezcla formada se mantiene en el recipiente de agitación C a esta temperatura durante unos 45 minutos, y a continuación se hace pasar al reactor D a través de la conducción 6. Después de un tiempo de permanencia de 90 minutos a 99° C, 5. el producto de la reacción pasa al extractor E a contracorriente de varias fases, donde se extrae el catalizador mediante lavado con aproximadamente 3,5 l de agua a la hora.

La fase acuosa se vuelve a concentrar a continuación en el evaporador F hasta aproximadamente 1,3 litros, y se devuelve 10. a la instalación (C).

La fase orgánica se libera en el evaporador G; bajo vacío, del agua residual y de la anilina.

El producto consiste en aproximadamente 66 % de núcleo 2 que, a su vez, tiene la composición siguiente:

15.                    0,2 % de 2,2 diaminodifenilmetano  
                         6,8 % de 2,4                    "  
                         93 % de 4,4                    "  
                         < 0,1 % de N-metilo.

Ejemplo 7

20.                    El precondensado de este ejemplo se obtiene lo mismo que en el ejemplo 1. 600 g de precondensado y 60 g de metanol se vierten a 25° C en un recipiente de doble pared, dotado de agitador. A esto se agrega una solución consistente en 60 g de ácido clorhídrico concentrado (al 37%), 60 g de metanol y 25. 60 g de anilina, en el transcurso de 5 minutos y bajo refrigeración intensa. Se forma una fase homogénea. El producto es hecho reaccionar durante 20 minutos, y a continuación se caldea hasta 95° C. El metanol se extrae prácticamente de manera cuantitativa en una columna corta, en una gama comprendida entre 30. 75 y 95° C. El producto es hecho reaccionar durante 1 hora, a



continuación de lo cual se enfría hasta 70° C y se lava 3 veces con 300 c.c. de agua cada vez. Se recoge la fase acuosa y se lava 3 veces con 300 g de anilina a 70° C. Las fases orgánicas obtenidas se reúnen y se vuelven a lavar con agua limpia.

Las dos fases orgánicas (el producto orgánico de la reacción y el lavado con anilina de la fase acuosa) se liberan de la anilina, y se analizan. Se comprobó que el producto de la reacción tiene una parte de aproximadamente 70 % de núcleo 2, y que éste consiste en

1,1 % de 2,2-diaminodifenilmetano		
8,9 % de 2,4	"	y
89 % de 4,4	"	

conteniendo la fase de intercambio de anilina 85 % de núcleo 2 con una composición de

0 % de 2,2-diaminodifenilmetano		
5 % de 2,4	"	y
95 % de 4,4	"	

#### Ejemplo 8

En una instalación similar al esquema 2 se introducen a una temperatura de 65° C en el reactor A, a través de la conducción 1, 5,58 kg de anilina (60 moles), y a través de la conducción 2, aproximadamente 2,43 kg de formaldehído al 37 % técnicamente puro (30 moles). El tiempo de la reacción está ajustado a 30 minutos. La emulsión así obtenida pasa al separador B, del que al cabo de un tiempo de separación de 20 minutos, pasa por la conducción 5 precondensado, aproximadamente 5 kg a la hora, al reactor C. A través de la conducción 4 pasan al extractor o respectivamente al canal el agua de la reacción y de formaldehído, que ya tan solo contiene vestigios



de precondensado.

Procedentes de la columna de evaporación F, y a través de la conducción 14, pasan al reactor C aproximadamente 3,84 kg a la hora de una solución de catalizador de la composición si-

5. siguiente:

aprox. 1,44 kg de ácido metansulfónico,  
0,9 kg de agua, y  
1,5 kg de anilina.

10. En el reactor C permanece la mezcla de la reacción aproximadamente 40 minutos a una temperatura de 40° C. La solución sigue hasta el reactor D, en el que están ajustados un tiempo de permanencia de 70 minutos y una temperatura de 100° C.

15. El producto así terminado de reaccionar pasa por la conducción 7 para llegar a la columna de extracción E-1, donde el producto es lavado a 70° C con 10 kg de agua a la hora.

20. La corriente de cabeza, consistente en una solución acuosa del catalizador, se enfría hasta aproximadamente 25° C, para separar el producto orgánico que está disuelto en ella. Esta solución acuosa pasa por la conducción 8 para llegar a la columna de extracción E-2, en la que es lavada a contracorriente, a 70° C, con 5 kg de anilina que son bombeados a través de la conducción 16. Las fases orgánicas procedentes de las columnas E-1 y E-2 pasan por las columnas 10 y 15 respectivamente, para llegar a las columnas de extracción G y H  
25. respectivamente, donde se destilan hasta quedar exentas de agua y de anilina.

A través de la conducción 13 pasa producto rico en 2,4, y a través de la conducción 18, producto rico en 4,4. La composición es la siguiente:

30. El producto rico en 2,4 consiste en 65 % de núcleo 2, que



a su vez está formado por

0,2 % de 2-2 diaminodifenilmetano  
7 % de 2-4 " y  
92,8 % de 4-4 "

5. mientras que el producto rico en 4,4 consiste en 87 % de núcleo 2 de la composición

0 % de 2-2 diaminodifenilmetano  
1,2 % de 2-4 " y  
98,8 % de 4-4 "

10. La solución acuosa, consistente en su mayor parte en clorhidrato de anilina, pasa al evaporador F, donde es retirada el agua excedente a través de 11, mientras el catalizador pasa a través de la conducción 14 al reactor C.

15.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de las solicitudes de Patentes austriacas Nº A 4826/73 depositada el 1 de Junio de 1973, Nº A 7991/73 depositada el 17 de Septiembre de 1973 y Nº A 3508/74 depositada el 29 de Abril de 1974, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

25. 1.- Procedimiento para la obtención de poliaril-aminas dotadas de puentes de metileno, en varias fases, c a r a c - t e r i z a d o porque se hacen reaccionar entre sí aminas aromáticas que tengan al menos un átomo de carbono en el grupo amino y que tienen que estar sin sustituir en al menos una de las posiciones 2, 4 ó 6 del núcleo aromático, y aldehidos

*M*



- alifáticos, en ausencia de un catalizador, formándose los así llamados precondensados; se separa el agua una vez terminada la reacción, y el precondensado así obtenido se hace reaccionar en presencia de sales ácidas de las aminas aromáticas o de sus productos de condensación con aldehidos alifáticos saturados o de sus mezclas, y en disolventes orgánicos polares hidrosolubles, eventualmente en presencia de agua, que en las condiciones de la reacción permanezcan indiferentes, o bien en presencia de un ácido mineral acuoso o sales ácidas acuosas de las aminas aromáticas, eventualmente en presencia de disolventes orgánicos polares que permanezcan indiferentes en las condiciones de la reacción, después de lo cual, o bien se extrae el catalizador empleado mediante lavado con agua, volviéndose a utilizar, o bien se neutraliza con álcali.
- 5.
- 10.
- 15.

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción entre si de las aminas se lleva a cabo a temperaturas de aproximadamente 10 - 90° C, con preferencia a 20 - 30° C.

- 20.
- 3.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la separación del agua una vez terminada la reacción se lleva a cabo a temperaturas de aproximadamente 30 - 80° C, con preferencia a 60 - 70° C.

- 25.
- 4.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque la reacción de transposición se lleva a cabo en varias fases a temperaturas distintas, de la manera en sí conocida.

5.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado porque la reacción del precondensado se lleva a cabo en varias etapas, especialmente

30.



en dos etapas, realizándose la primera etapa a entre 0 y 70° C, con preferencia a 20 a 60° C, y la segunda etapa, a entre 60 y 150° C, con preferencia a 75 a 120° C.

5. 6.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los disolventes orgánicos polares hidrosolubles son alcoholes alifáticos saturados con 1 a 4 átomos de carbono, en especial alcoholes mono o bivalentes.

10. 7.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los alcoholes son metanol, etanol, isopropanol o glicol etilénico.

15. 8.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los disolventes orgánicos polares hidrosolubles son disolventes no apróticos, en especial dimetilsulfóxido, dimetilsulfona o tetrametilensulfona.

20. 9.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se emplean 0,001 a 0,5 moles de catalizador ácido por cada mol de amina aromática, con preferencia 0,01 a 0,15 moles.

10.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se trabaja de manera continua.

25. 11.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el aldehído alifático es formaldehído o un agente que genere formaldehído.

12.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque como amina aromática se empleó toluidina u orto-cloranilina, en especial anilina.

30. *AP*

13.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1



a 12, c a r a c t e r i z a d o porque se trabaja con re-  
laciones molares entre la aril-amina y el aldehido de apro-  
ximadamente 1,5 : 1 hasta 1 : 1 .

14.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones  
5. 1 a 13, c a r a c t e r i z a d o porque la fase acuosa que  
se obtiene en la fase tercera de la reivindicación 1, se lava  
con la amina de partida.

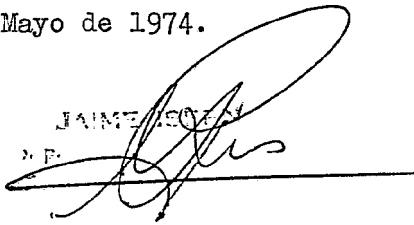
15.- Procedimiento para la obtención de poliaril-aminas  
dotadas de puentes de metileno.

10. Según se describe y reivindica en la presente Memoria que  
consta de 22 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola ca-  
ra y de 2 láminas de dibujos.

Madrid, a 31 de Mayo de 1974.

EFIM BILLER

15. P.a.

J A I M E M O R E N  
N.º  
  
Firmado: JOSE L. MCRA



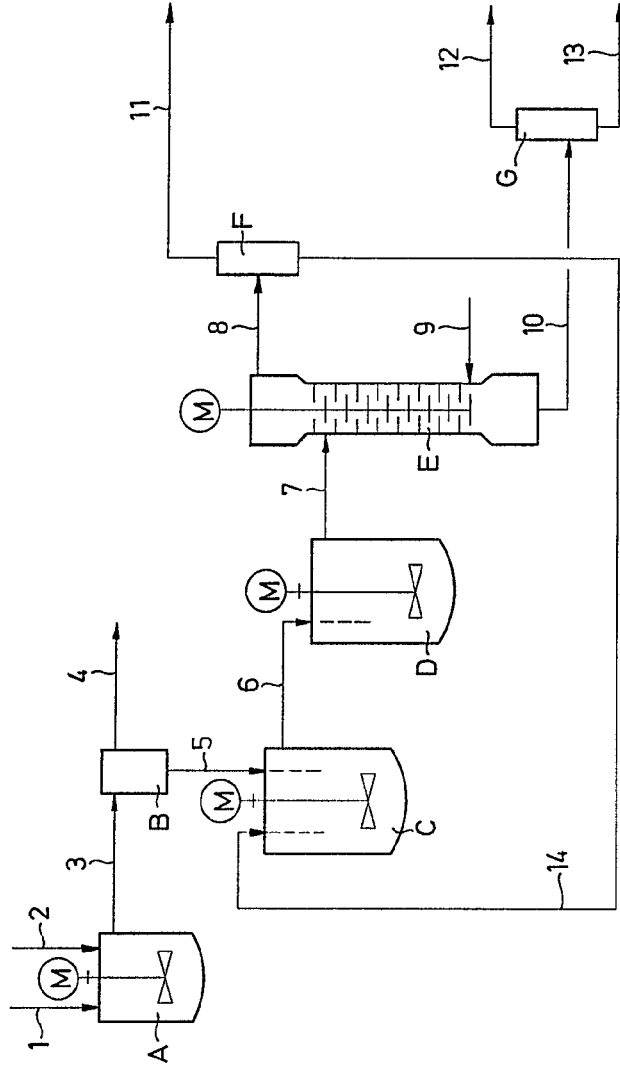


FIG.1

Madrid, a 31 de Mayo de 1974

*[Signature]*  
Firmado: UC SE L. PARRA

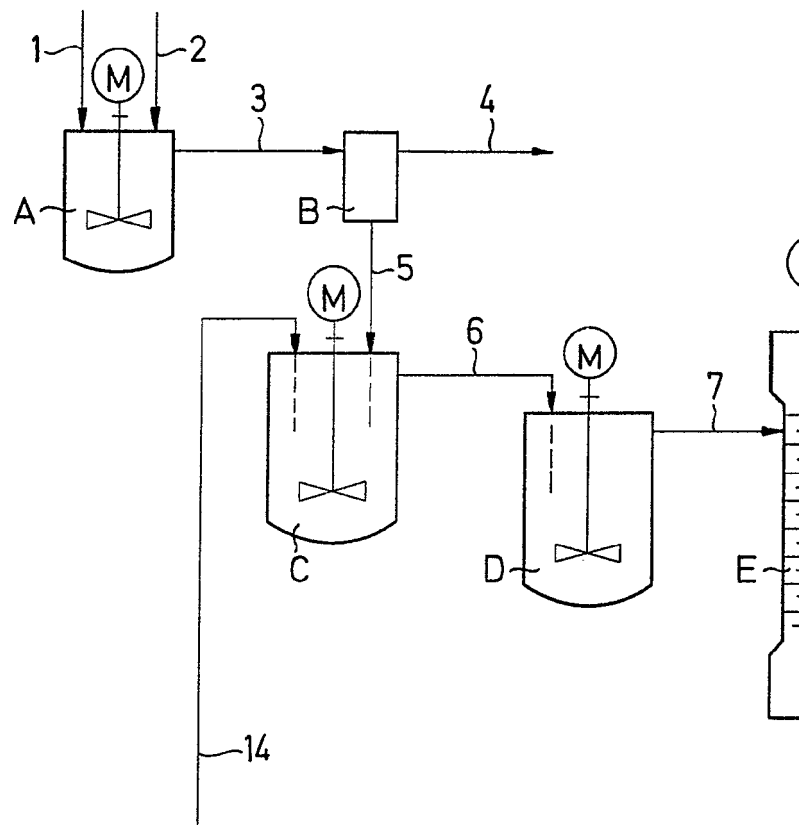
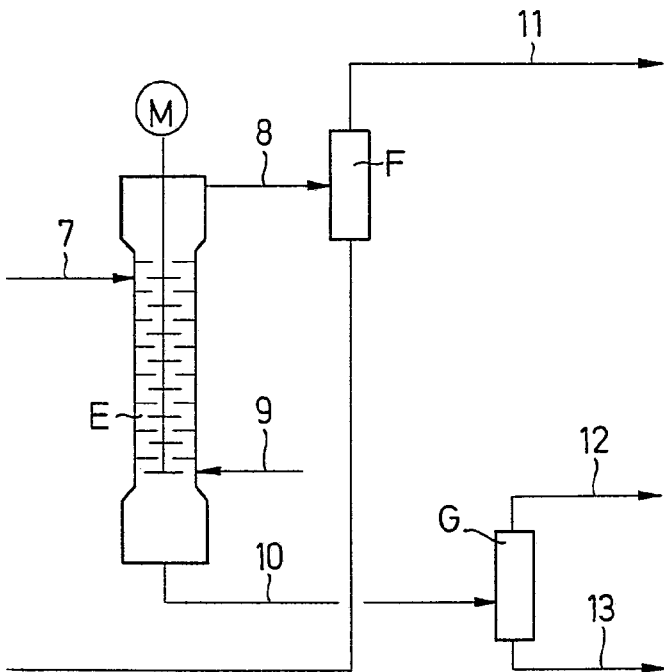


FIG. 1



3.1

Madrid, a 31 de Mayo de 1974

*[Handwritten signature]*  
Firmado: JOSE L. MORAN

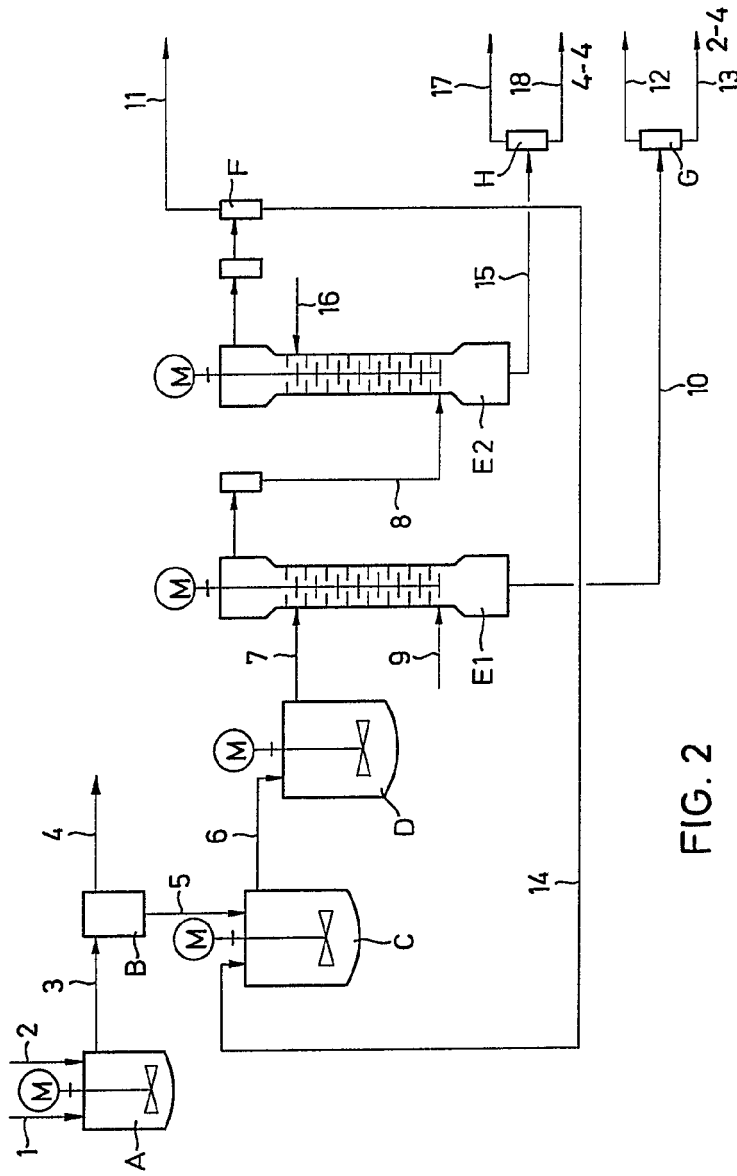


FIG. 2

Madrid, a 31 de Mayo de 1974

*[Signature]*  
INGENIERO DE MINAS

INGENIERO DE MINAS

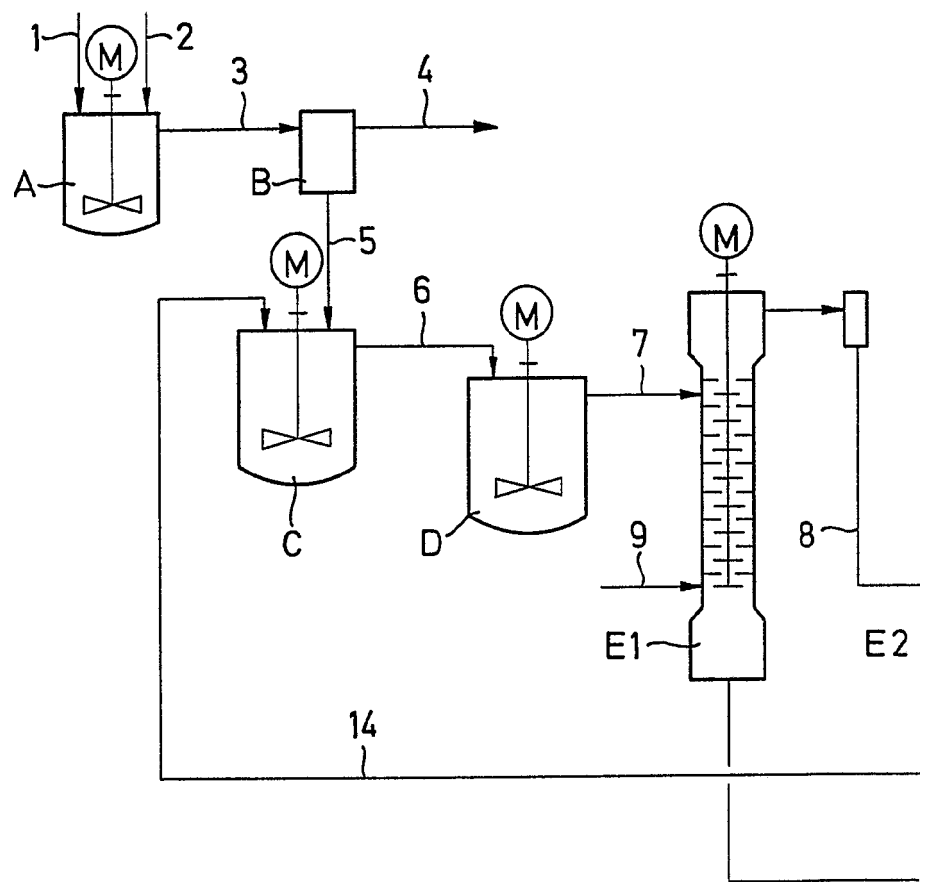
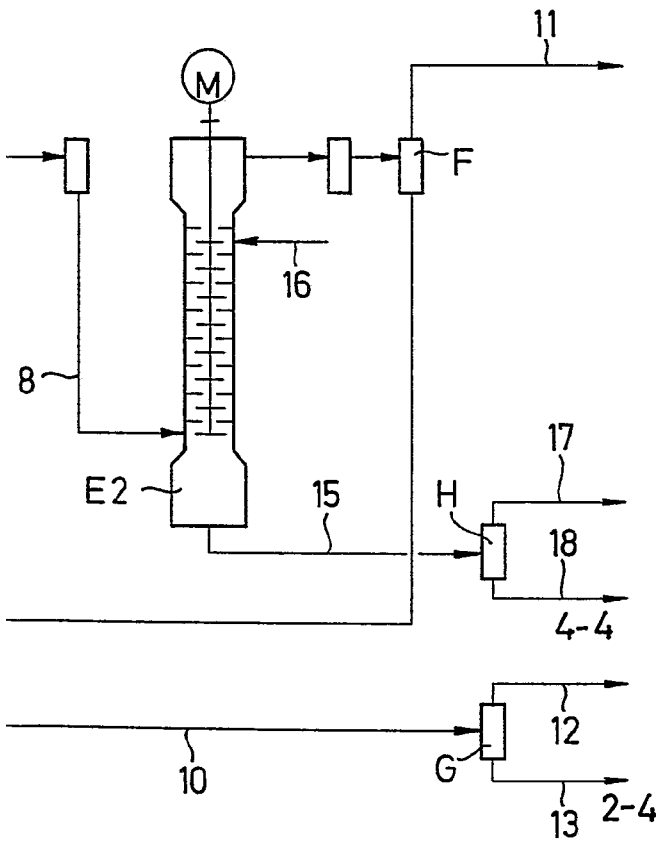


FIG. 2



74



Madrid, a 31 de Mayo de 1974

*[Handwritten Signature]*  
JOSE L. MORA