

436991

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 865-Sp.

Int. Cl.<sup>2</sup> C08G

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMINAS.-

---

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

---

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.

Este principio de obtención para poliaminas aro-

máticas se ha descrito en numerosas variaciones. Aquí se procede, generalmente, haciendo reaccionar formaldehído, como solución acuosa al 30 o 37 % bajo enfriamiento, con una mezcla de amina y catalizador y dejando reposar la mezcla de condensado previo, a continuación, durante un tiempo largo a temperaturas más elevadas para completar la reacción. Todos esos procedimientos tienen en común de que la reacción se ha de realizar en dos etapas espacial o temporalmente separadas entre sí para lograr un producto final impecable. Como, sin embargo, la mezcla de reacción en la primera etapa, que se realiza bajo enfriamiento, pasa a través de un estado no homogéneo y pegajoso se presenta, especialmente en los procedimientos continuos, unas sedimentaciones de producto indeseadas en las paredes del reactor frío, que impide la transmisión térmica y exigen una frecuente limpieza de las partes de la instalación.

En la segunda etapa de reacción, que se desarrolla a temperatura más elevada, donde se realiza la transposición de los condensados previos formados en la primera etapa a cuerpos de difenilmetano, la mezcla es líquida y homogénea, y se puede manipular bien. Según el actual estado de la técnica, sin embargo, no es posible ajustar las propiedades de producto características para la segunda etapa y de buena manipulación, también para la primera etapa. Todos los intentos de aumentar la temperatura durante la condensación previa conducen, al emplear aminas primarias aromáticas, a reacciones secundarias en las que se forman productos que dificultan o hacen industrialmente antieconómica una reacción con fosgeno a isocianatos debido al desarrollo de precipitaciones resinosas.

Por el contrario, el procedimiento de la presente invención permite reunir a una sola etapa la condensación previa y la transposición, es decir, realizar ambas etapas simultáneamente a temperatura más elevada, eliminar las dificultades descritas, pero sin embargo obtener un producto final de excelente calidad.

Sorprendentemente se ha descubierto que en la reacción de condensación se pueden emplear temperaturas más elevadas, sin desventaja para la calidad del producto final, si la mezcla de reacción se mantiene en ebullición y el formaldehído, como solución acuosa de formalina, no se alimenta directamente sino junto con el reflujo de los vapores condensados a la mezcla de reacción. Con esta medida se logra que el formaldehído sea alimentado a la mezcla de reacción como solución diluida sin alimentar grandes cantidades de agua adicionales al sistema, que modificarían la composición del producto y que reducirían considerablemente el rendimiento por volumen-tiempo en una instalación dada. El efecto diluidor permite la etapa decisiva, esto es, el aumento de la temperatura de reacción, a un nivel en el que la mezcla de reacción ha sobrepasado la etapa de la condensación previa a los productos de trasposición y representa un líquido claro.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de poliaminas por condensación de aminas aromáticas con formaldehído, en presencia de catalizadores ácidos, caracterizado porque la mezcla de reacción se mantiene bajo ebullición al reflujo, los vapores condensados se reciclan a la mezcla de reacción y el formaldehído necesario para la reacción de condensación se reúne con los vapores condensados reciclados y, finalmente, después de agre-

gar la cantidad total de formaldehído necesario para la reacción de condensación, se termina la reacción bajo ulterior calentamiento.

5. La reacción se puede realizar bajo presión atmosférica y bajo presión ligeramente reducida ajustándose como temperatura de reacción, especialmente durante la adición de formaldehído, la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción bajo la presión existente. La temperatura de reacción deberá encontrarse por encima de la temperatura de conversión de los condensados previos a cuerpos de difenilmetano, es decir, a 60°C
10. o más. En los sistemas acuosos entra en consideración el margen entre 60 y 110°C trabajándose ventajosamente a 60 - 90°C. Efectuada la adición de formaldehído no es necesario efectuar una reacción ulterior bajo las condiciones de reflujo. Por ejemplo,
15. también es posible completar la reacción ulterior en un segundo reactor, en caso dado bajo presión, a, por ejemplo, 80 - 110°C. Además de agua pueden estar también presentes, como diluyentes, otros líquidos evaporables y miscibles con formalina, tales como, por ejemplo, alcoholes alifáticos interiores o cetonas; sin embargo esto no es imprescindible.
20. Para apoyar la dilución se le pueden agregar a la mezcla del reflujo de condensado y formalina, en las instalaciones de servicio continuo, también otros destilados internos del sistema, tal y como se obtienen, por ejemplo, en los recipientes de residencia calentados donde, en caso dado, se completa la reacción de condensación; o de la neutralización del catalizador ácido con alcalis fuertes, o de las columnas de destilación donde las poliaminas se liberan del agua disuelta y de la amina aromática sin reaccionar. El lugar de procedencia de la corriente de líquido necesaria para diluir el for-
- 25.
- 30.

5.

maldehído no tiene importancia para el procedimiento de la presente invención. Lo importante para el procedimiento es solamente que se diluya el formaldehído de las concentraciones usuales en el mercado entre un 10 y 1 % en peso, preferentemente entre un 6 y 3 % en peso, y que el contenido de agua total en la mezcla de reacción se encuentre dentro del margen deseado, generalmente entre un 30 y 50 % en peso.

10.

El grado de diluición de la formalina se puede reducir cuando a la corriente diluyente se le agrega amina aromática. La cantidad de amina aromática disponible para esta adición puede ascender hasta la cantidad total de aquella parte de amina aromática que no se precisa para la neutralización del catalizador ácido empleado.

15.

El procedimiento se puede emplear también para la obtención de poliaminas en el cual se emplea más de una amina aromática. Según la composición de la mezcla de poliamina deseada se puede trabajar, al emplear dos aminas A y B aromática distintas, según tres variantes:

20.

El formaldehído se puede hacer reaccionar simultáneamente con ambas aminas; la amina A puede ser presentada mientras la amina B se agrega a través del circuito de agua junto con el formaldehído, o, a la inversa, B se presenta y A fluye a través de del circuito de agua.

25.

En el procedimiento de la presente invención se puede aplicar cualquier proporción molar entre amina/formaldehído y amina/catalizador que entran prácticamente en consideración. La primera se encuentra generalmente en 10 : 1 a 1,5 : 1 y en la última en 1 : 1 a 20 : 1. Crítico es solamente la proporción molar entre amina/catalizador que, al emplear catalizadores volátiles, tal como ácidos clorhídrico, no debe

30.

que sobrepasar el valor 1 : 1.

5. 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-xilidina,  $\alpha$ - y  $\beta$ -naftilamina, o-, m-, p-bencilanilina; 2,6-dimetil-, -dietil-, -diisopropilanilina, 2,4 y 2,6-diamino-tolueno, o-, m-, p-diaminobenceno, N-metil-, N-etil-, N-propil-, N-butil-, N-oxastilo, N-cloroetil-
10. anilina, o-, m-, p-metil-N-metilalilina, o-, m-, p-metil-N-etilalilina, o-, m-, p-cloro-N-metilalilina, o-, m-, p-cloro-N-etilalilina, así como las mezclas arbitrarias de las aminas antes mencionadas y mezclas de las aminas antes mencionadas con sus productos de condensación de formaldehído del tipo diarilmetano. En el procedimiento de la presente invención se emplea preferentemente, como amina aromática, la anilina, o-toluidina, N-metilalilina, o N-etilalilina o sus mezclas arbitrarias. La anilina es especialmente preferente.
15. El formaldehído empleado en el procedimiento de la presente invención se puede emplear en forma de solución acuosa o acuoso-metalónica. Preferentemente se empleará en el procedimiento de la presente invención una solución acuosa de formaldehído.
20. En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear catalizadores arbitrarios de reacción ácida, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido bromhídrico, hidrógeno clorado gaseoso, ácido fosfórico, ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido bencenosulfónico, etc.
25. así como las sales de reacción ácida de los ácidos antes men-
- 30.

cionados y mezclas de los ácidos mencionados con las sales de los ácidos antes mencionados. El valor  $pK_a$  a  $20^{\circ}C$  del catalizador se encuentra por lo general por debajo de 2,5. Preferentemente se emplea en el procedimiento de la presente invención el ácido clorhídrico acuoso como catalizador.

5.

La mezcla de reacción que se forma en el procedimiento de la presente invención se elabora finalmente, en forma en sí conocida, para la obtención pura del producto del procedimiento.

10.

Las poliaminas primarias obtenibles por 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 estado de la técnica. Los productos de procedimiento

15.

N-sustituídos obtenidos al emplear, o bien el utilizar al mismo tiempo aminas aromáticas N-sustituídas, se pueden emplear, por ejemplo, al igual que también las poliaminas primarias para la obtención de poliureas por reacción con isocianatos. El procedimiento de la presente invención se explica mediante los ejemplos siguientes.

20.

El ácido clorhídrico empleado y la formalina son, en cada caso, soluciones acuosas al 37%. Los resultados en los ensayos se han resumido en la tabla.

#### Ejemplo 1-3

25.

Una mezcla de 558 g (6 moles) de anilina, 44 g de agua y 279 g de ácido clorhídrico se calientan bajo reflujo sobre un mechero de Bunsen. En el condensado reciclado se gotearon en el plazo de dos horas 256 g (3,16 moles) de formalina. Terminada la adición se calentó durante otros 30 minutos bajo reflujo y para la obtención de las poliaminas se ela-

30.

boró alcalinamente en la forma usual. Los resultados se mencionan en la tabla.

Las temperaturas de reacción por debajo de 105°C allí indicadas se mantuvieron mediante aplicación de un débil vacío.

5.

Ejemplo 4

Se repitió el ejemplo 1, sin la diluición según la presente invención, goteándose la formalina directamente a la mezcla calentada de anilina y ácido clorhídrico.

10.

Ejemplo 5

Una mezcla de 279 g (3 moles) de anilina, 44 g de agua y 279 g. de ácido clorhídrico se calentaron bajo reflujo como en el ejemplo 1. En la corriente del reflujo se gotearon simultáneamente, en el plazo de 60 minutos, 279 g (3 moles) de anilina, y 256 g (3,16 moles) de formalina. Terminada la adición se calentó durante otros 30 minutos bajo reflujo y se elaboró en forma alcalina.

15.

Ejemplo 6

El ejemplo 1 se repitió con la variación de que la temperatura de reacción se mantuvo mediante aplicación de un ligero vacío a 70°C, y que la proporción molar entre anilina/formaldehído fué de 2.2

20.

Ejemplo 7

Se repite el ejemplo 6, pero con una proporción molar entre anilina/formaldehído de 1.8.

25.

Ejemplo 8

Una mezcla de 558 g (6 moles) de anilina, 44 g de agua, 100 g de metanol y 279 g de ácido clorhídrico se mezclaron como descrito en el ejemplo 1 con 270 g (3,33 moles) de formalina. La temperatura de reacción ascendió a 92°C. Ter-

30.

minada la adición de formalina se hirvió bajo reflujo durante 1 hora.

Ejemplo 9

5. Se repitió el ejemplo 1 sustituyendo la anilina por 642 g (6 moles) de N-metilanilina.

Ejemplo 10

10. Se repitió el ejemplo 1 con la variación de que una mezcla de 279 g (3 moles) de anilina se sustituyó por 321 g de (3 moles) de N-metilanilina.

Ejemplo 11

Se repitió el ejemplo 5 con la variación de que la anilina alimentada a través del reciclado del condensado se sustituyó por 321 g (3 moles) de N-metilanilina.

Ejemplo 12

15. Se repitió el ejemplo 5 con la variación de que la anilina presentada se sustituyó por 321 g (6 moles) de N-metilanilina.

Ejemplo 13

20. Se repitió el ejemplo 1, sustituyendo la anilina por 642 g (6 moles) de o-toluidina.

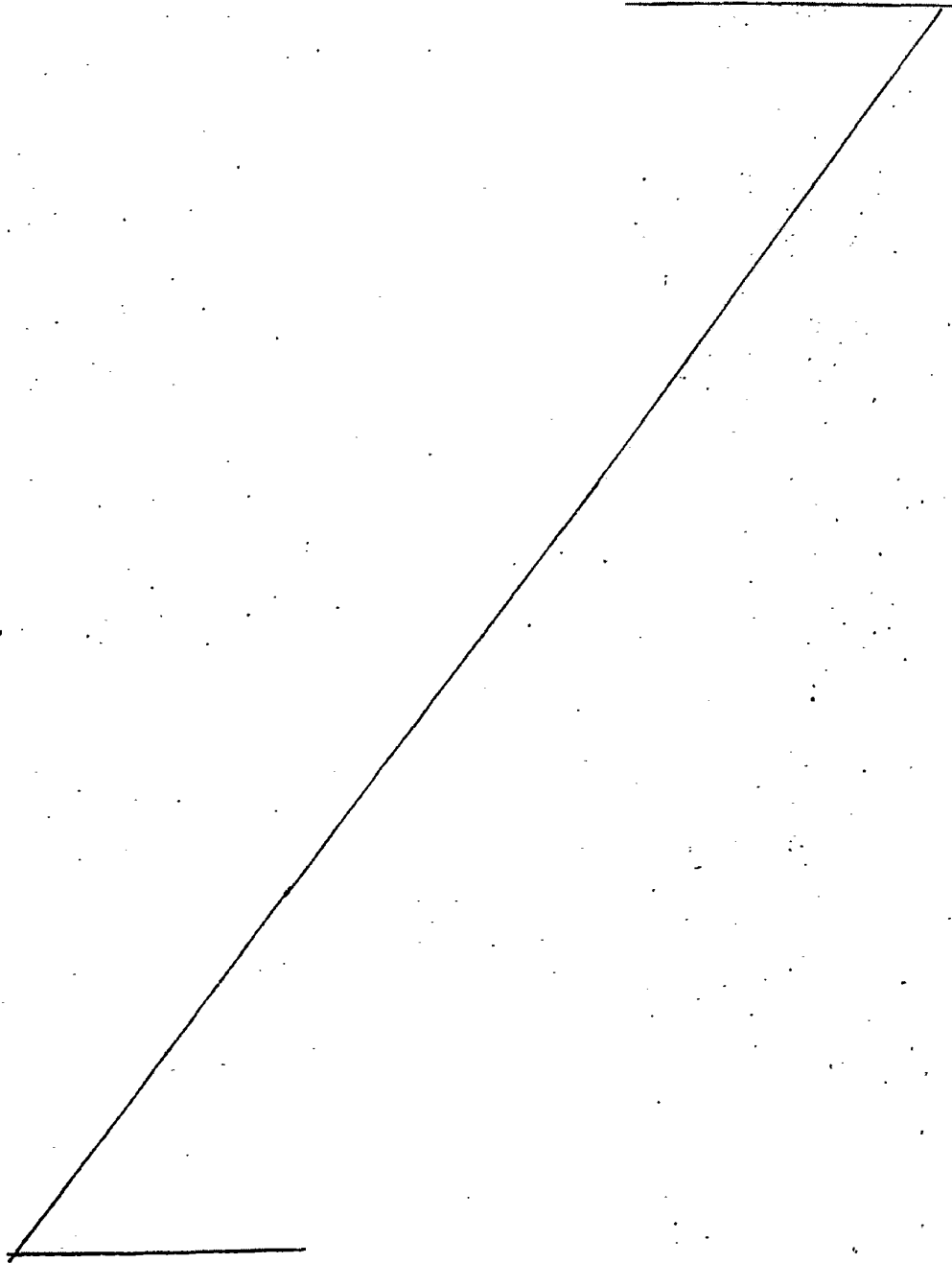
Ejemplo 14

25. En una solución, enfriada a 0°C, de 400 g de fosgeno en 3.000 cc de clorobenceno se vierte, bajo enfriamiento y agitación, lentamente, una solución de 200 g de la mezcla de poliamina obtenida en el ejemplo 1 en 1.000 cc de clorobenceno de manera que la temperatura de la mezcla no sobrepasé los 30°C. Continuando la introducción de fosgeno gaseoso se calienta, en el plazo de dos horas, a 130°C y se mantiene después aún durante 1 hora bajo reflujo. Se termina la introducción de fosgeno, el fosgeno aún existente en la solución se ex-

30.

pulsa con nitrógeno y el disolvente se evapora en vacío. Quedan unos 250 g de una mezcla de poliisocianato excelente adecuada para la obtención de poliuretanos que, con respecto a su contenido en componentes de 2, 3, 4 y 5 núcleos, corresponde a la de la poliamina empleada.

5.



Ejemplo	Propor- ción mo- lar ami- na CH <sub>2</sub> O	Tempera- tura de reacción	Presión de reac- ción	Rendi- miento	% de dia- mina
1	1.9	105°	750 mm	505 g	46.3
2	1.9	80°	308 mm	518 g	51.5
3	1.9	60°	128 mm	531 g	57.0
4	1.9	105°	750 mm	496 g	47.1
5	1.9	105°	750 mm	489 g	42.0
6	2.2	70°	206 mm	468 g	65.2
7	1.8	70°	196 mm	541 g	51.1
8	1.8	92°	750 mm	522 g	43.8
9	1.9	105°	750 mm	626 g	64.7
10	1.9	105°	750 mm	551 g	45.6
11	1.9	105°	750 mm	547 g	48.3
12	1.9	105°	750 mm	535 g	41.6
13	1.9	105°	750 mm	626 g	60.8

\* Formación de un residuo alquitranoso

<sup>%</sup> 2.4'- MDA	<sup>%</sup> 4.4'- MDA	N- <del>%</del> -me- til MDA	Fosge- nización	% NCO	% de cloru- ro de ácido
8.2	91.2	0.4	buena	32.1	0.12
4.7	94.8	0.3	buena	32.1	0.06
3.6	96.0	0.3	buena	32.2	0.07
10.8	87.3	1.4	mala	31.0	0.34
5.6	93.0	1.2	buena	32.3	0.17
5.8	93.7	0.3	buena	32.6	0.13
3.4	96.1	0.4	buena	32.4	0.10
6.4	93.1	0.3	buena	31.9	0.20
<sup>%</sup> Dimetil MDA					
100	-	-	-	-	-
32.2	13.9	46.2	-	-	-
32.9	23.8	37.3	-	-	-
34.6	16.5	41.6	-	-	-
100	-	-	-	-	-

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, presentada en Alemania, con fecha 26 de abril de 1.974, bajo el número P 464.601; 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; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
15. 1.- Procedimiento para la obtención de poliaminas, por condensación de aminas aromáticas con formaldehído en presencia de catalizadores ácidos, caracterizado porque la mezcla de reacción se mantiene hirviendo bajo reflujo, los vapores condensados se reciclan a la mezcla de reacción y el formaldehído necesario para la reacción de condensación se reúne con los vapores condensados, reciclado y, finalmente, después de agregar la cantidad total del formaldehído necesario para la reacción de condensación, la reacción se termina bajo ulterior calentamiento.
- 20.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las proporciones cuantitativas entre vapores condensados reciclados y formaldehído se ajusta de manera que la concentración del formaldehído en el concentrado reciclado sea inferior a un 10 %.
30. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, ca-

racterizado porque la reacción de condensación se efectúa en presencia de agua y/u otros líquidos miscibles con formaldehído, evaporables, como diluyente.

5. 4.- Procedimiento para la obtención de poliaminas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y en los dibujos adjuntos.

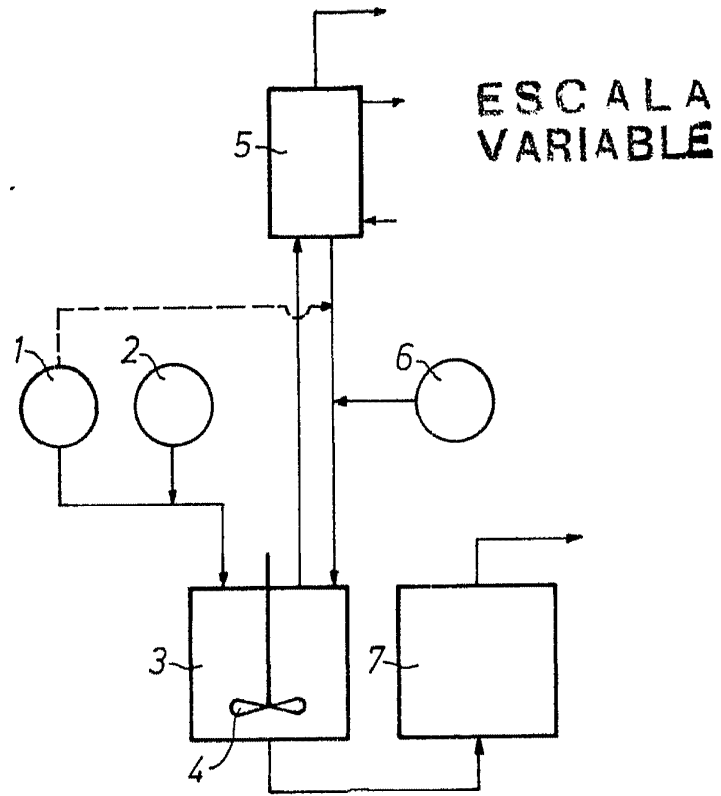
Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 OCT. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

10. J. GOMEZ ACEBO Y MODER  
p. p. Firmado L. Goma Fernández





Madrid 20 OCT. 1975

J. J. ACEBO Y MODEY  
p. p. Firmador L. G. G. F. F.