

444.128

3. 1971

PATENTE DE INVENCION

Le A 16 157-Sp.

Int. Cl.:	C08G
-----------	------

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMINAS AROMATICAS
POLINUCLEARES.

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

La publicación alemana DOS 2 238 920 ya describe
un procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas
polinucleares mediante condensación de aminas aromáticas con
formaldehído en presencia de agua y catalizadores ácidos, don
5 de la mezcla de condensación acuosa terminada de reaccionar

se extrae sin neutralizar el catalizador con un disolvente hidrófobo, después de lo cual se efectúa una elaboración de la fase de disolvente, así obtenida, a la poliamina deseada y donde la fase acuosa, así obtenida, que contiene el catalizador en forma de sales amónicas, bajo adición de nueva amina de partida se recicla al principio del proceso. El procedimiento de una solicitud propia anterior P 23 43 658.0 se refiere a un ulterior desarrollo de este procedimiento.

El mencionado procedimiento del actual estado de la técnica representa, con respecto a los procedimientos anteriormente conocidos para la condensación de anilina/formaldehído bajo empleo de catalizadores ácidos, una mejora muy considerable, especialmente ya que resulta innecesaria una neutralización del catalizador ácido, con lo que se forman aguas residuales libres de sal y prácticamente no se presenta ningún consumo de catalizador ácido o bien de agentes de alcalinización. El procedimiento de la publicación alemana DOS 22 38 920 tiene, sin embargo, la desventaja de que el circuito acuoso del catalizador según la cantidad del formaldehído introducido en forma de soluciones acuosas y en dependencia de la cantidad del agua que se forma en la reacción de condensación, se carga con cantidades diferentes de agua alimentada desde el exterior, que se ha de volver a extraer del circuito, especialmente por destilación.

El cometido de la presente invención era, por lo tanto, mejorar el procedimiento de la publicación alemana DOS 2 238 920 o bien de la solicitud anterior P 23 43 658.0, en el sentido de mantener constante el circuito acuoso de catalizador con respecto a la cantidad de agua, es decir, descargarle del agua introducida y formada químicamente y, al

5 mismo tiempo, hacer posible la extracción del agua introducida
y formada mediante un simple separador de agua. El desacopla-
miento cuantitativo del circuito acuoso del catalizador del
agua obtenida en cantidades diferentes, significaría, desde
10 el punto de vista técnico del procedimiento, un aumento de
la flexibilidad del sistema, mantenimiento constante del cir-
cuito del catalizador también con una transformación diferen-
te, o bien con proporciones diferentes entre anilina y for-
maldehído y, con ello, con cantidades diferentes de agua obte-
nida, así como abrir la posibilidad de poder fabricar los más
distintos tipos de poliamina, en cada caso bajo condiciones
óptimas. La eliminación de una etapa de destilación para se-
parar el agua introducida y formada representaría una ulte-
rior simplificación del procedimiento según el actual estado
15 de la técnica.

Este cometido se pudo solucionar mediante la inven-
ción que se explica a continuación.

20 El objeto de la presente invención es un procedi-
miento para la obtención de poliaminas aromáticas polinuclea-
res por condensación de aminas aromáticas con formaldehído
bajo ausencia de catalizadores ácidos a los correspondientes
aminales N,N'-disustituídos, transposición ulterior de estos
aminales a poliaminas aromáticas polinucleares en presencia
de agua y catalizadores ácidos, extracción a continuación de
25 la mezcla de reacción acuosa, así obtenida, con un disolvente
hidrófobo, en caso dado bajo adición de la misma amina aromá-
tica, que se empleó para la condensación, elaboración de la
fase disolvente, así obtenida, en forma conocida a poliamina
aromática polinuclear y reciclado de la fase acuosa contienien-
do el catalizador ácido, caracterizado porque
30 a) la condensación de la amina aromática con formaldehído se

efectúa en presencia de un disolvente hidrófobo,

b) el agua que se forma durante la condensación así como el agua introducida, en caso dado con el formaldehído, se extrae del sistema mediante un separador de agua;

5 c) la fase orgánica, que contiene el aminal, con la fase acuosa que contiene el catalizador ácido, reciclada de la extracción de los productos finales, que abandona el separador de agua, se extrae y

10 d) la fase orgánica que abandona la etapa de extracción mencionada bajo c) se recicla en circuito al comienzo del proceso.

El principio del procedimiento de la presente invención se explica, primeramente, con más detalle a base del dibujo.

15 En este dibujo significan:

- (1) un depósito para solución acuosa de formalina
- (2) un depósito para anilina
- (3) un reactor de condensación
- (4) un separador de agua
- 20 (5) un extractor
- (6) un reactor de transposición
- (7) otro reactor de transposición
- (8) un extractor
- (9) una columna de destilación
- 25 (10) otra columna de destilación
- (11) un depósito para el producto del procedimiento
- (12) un depósito para las aguas residuales.

En (3) se efectúa la reacción libre de catalizador de la anilina con formaldehído al correspondiente N,N'-difениlaminal o bien homólogos N-sustituídos de mayor condensa-

30

ción. Esta reacción se efectúa en presencia de disolventes hidrófobos, que se conducen en circuito a través de (3), (4) y (5). En el separador de agua (4) se extrae del sistema difásico, mediante separación de fases sencillas, debido al diferente peso específico, el agua introducida con el formaldehído o bien formada durante la reacción de condensación. La fase disolvente que abandona el separador de agua llega al extractor (5), preferentemente de varias etapas, en el que de la fase de disolvente, mediante la fase acuosa, que abandona el extractor (8) en un proceso de extracción de una etapa, preferentemente de varias etapas, el animal formado se extrae por lavado, en caso dado bajo intercambio por la anilina libre presente en la fase acuosa, o bien en forma de anilina ligada a hidrocioruro. La fase disolvente que abandona el extractor (5), que durante este proceso de extracción en caso dado se enriquece con anilina libre, se retorna al reactor de condensación (3).

El condensado previo reunido ahora con el catalizador acuoso llega desde el extractor (5) al reactor (6), donde se realiza principalmente la primera transposición al producto intermedio N-sustituído simplé. A continuación se efectúa, en caso dado después de ulterior adición de anilina, en el reactor (7) la transposición al producto de reacción.

La fase acuosa que abandona el reactor (7), conteniendo el producto del procedimiento, se alimenta, en caso dado después de ulterior adición de anilina, al extractor (8), donde a la fase acuosa se le extrae el producto del procedimiento mediante extracción con un disolvente hidrófobo. La elaboración destilativa de la fase disolvente que abandona el extractor (8) se efectúa en las columnas de destilación (9) y

(10). El disolvente que abandona la columna de destilación (10) se recicla, en caso dado después de agregar anilina, al extractor (8). El producto del procedimiento se obtiene como producto de pié de la columna (9). La fase acuosa, que contiene catalizador, y que abandona el extractor (8), se recicla al extractor (5).

Lo arriba mencionado ha de servir solamente para explicar el principio de la presente invención, sin por ello limitar la invención en forma alguna. Así, es naturalmente posible realizar el procedimiento de la presente invención en lugar de con anilina, también con otras aminas aromáticas explicadas como ejemplo a continuación. Asimismo es naturalmente posible efectuar la reacción de transposición en uno o en más de dos reactores, o bien, para la extracción del producto del procedimiento, trabajar en varias etapas de extracción. También la elaboración destilativa de la fase orgánica se puede efectuar, en principio, en una o también en más de dos columnas de destilación. Esenciales para la presente invención son, únicamente, las medidas caracterizantes del procedimiento de la presente invención arriba indicadas.

En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear aminas aromáticas arbitrarias. Ejemplos de ellas son anilina, o-toluidina, m-toluidina, n-metilanilina, N-etilanilina, 2,6-dimetilanilina, 2,6-dietilanilina, 2,6-disisopropilanilina, 2,4-diaminotolueno así como las mezclas arbitrarias compuestas de tales aminas. Arilaminas adecuadas son, por ejemplo, también los ésteres alquílicos de ácido antranílico con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo. Con preferencia se emplea, en el procedimiento de la presente invención, la anilina como arilamina.

En el procedimiento de la presente invención se emplean especialmente ácidos hidrosolubles con un valor pKA que se encuentre por debajo de 2,5, preferentemente por debajo de 1,5. Ejemplos de éstos son el ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido trifluoracético, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido bencenosulfónico o ácido fosfórico. El catalizador a emplear con preferencia es el ácido clorhídrico. Los ácidos mencionados se pueden emplear también en mezcla con sales ácidas o neutras de tales ácidos, tales como, por ejemplo, con las sales amónicas correspondientes o también con las sales alcalinas correspondientes. Los ácidos mencionados se encuentran, en el procedimiento de la presente invención, en el sistema acuoso en forma de las sales amónicas de las bases que se encuentran en el circuito acuoso.

Como disolventes hidrófobos adecuados para el procedimiento de la presente invención entran en consideración los disolventes inertes no miscibles con agua, inertes con respecto a los componentes de reacción, arbitrarios, con el margen de ebullición aproximado entre 30 - 250°C, preferentemente 80 - 200°C. Ejemplos de tales disolventes, especialmente bien adecuados, son clorobenceno, diclorobencenos, benceno, tolueno, xilenos, dicloroetano, cloroformo, tetraclorocarbono y otros. El disolvente preferente es o-xileno. Bajo determinadas condiciones puede asumir el papel del disolvente hidrófobo la arilamina, prevista como participante en la reacción, u otra. En la extracción se emplean los disolventes en una proporción en volumen entre mezcla de condensación y disolvente correspondiente a cantidades entre 5 : 1 y 1 : 10, preferentemente 2 : 1 y 1 : 5.

Además de la amina aromática se emplea, en el procedimiento de la presente invención, el formaldehído como material de partida, preferentemente en forma de una solución acuosa de formalina.

5 Al comienzo de la reacción de condensación (reactor 3) se presenta, por lo general, una proporción molar entre anilina y formaldehído de 1 : 1 a 20 : 1, preferentemente entre 2 : 1 y 5 : 1.

10 La proporción en volúmen (anilina + formaldehído) : (agua) al comienzo de la reacción de condensación se encuentra, por lo general, entre 1 : 1 y 12 : 1. Esta proporción no es esencial para la realización del procedimiento de la presente invención.

15 La proporción en volúmen entre (solución acuosa de sal amónica) : (fase disolvente) en el extractor (5) se encuentra, por lo general, entre 5 : 1 y 1 : 5, preferentemente entre 3 : 1 y 1 : 3.

20 La fase disolvente que abandona el extractor (5) contiene, en caso dado, hasta un 80, preferentemente hasta un 60 % en peso de anilina libre y, además, en caso dado, proporciones de pre-condensados y/o de producto de procedimiento. El contenido en anilina de esta fase disolvente o bien el contenido en precondensados y producto de procedimiento en la fase disolvente se debe, en primer lugar, a un intercambio de estas aminas por los productos de las distintas etapas de procedimiento en el extractor (5). Los precondensados, en caso dado presentes en la fase disolvente que abandona el extractor (5), especialmente el aminal N,N'-disustituído, se deben a una extracción no efectuada cuantitativamente en el extractor (5), sin que por ello se perjudique la realización

25

30

del procedimiento.

La fase acuosa introducida en el reactor (6) contiene además de los precondensados, en primer lugar, la cantidad principal de producto de procedimiento y anilina libre, que ya se encontraba en la fase acuosa, que abandona el extractor (8). Como la extracción de los productos de procedimiento en el reactor principal (8) no se efectúa cuantitativamente, ya que en las dos fases que abandonan el extractor (8) siempre se encuentra un equilibrio entre amina de partida/producto de procedimiento, llega también producto del procedimiento, de nuevo, al extractor (5), sin por ello perjudicar la realización del procedimiento. Las bases mencionadas se encuentran en forma parcialmente protonizada por el catalizador ácido. El grado de protonización (grado de protonización = proporción de la cantidad total de átomos de nitrógeno de amina, que se presentan como grupos amonio) se encuentra a la entrada del reactor (6) siempre por debajo de un 100 %, también con un grado de protonización de un 100 % en la fase acuosa reciclada del reactor (8). Es justamente una de las ventajas del procedimiento de la presente invención, que el grado de protonización, antes de la entrada en la primera etapa de transposición (6) con un circuito acuoso del catalizador constante, se pueda variar dentro de amplios límites. El grado de protonización a la entrada de la primera etapa de transposición se encuentra, por lo general, entre un 10 y 95 %, preferentemente entre un 30 y 90 %. El grado de protonización se puede variar a) por las condiciones de extracción en (5) y (8), con eficacia decreciente de los extractores se mantienen cantidades incrementadas en amina libre en las fases acuosas, y b) mediante variación de los caudales en los extractores, espe-

cialmente el contenido de amina de los disolventes alimentados a los extractores.

El procedimiento de la presente invención se efectúa preferentemente bajo transposición en dos etapas (reactores 6 y 7). En el reactor (6) se efectúa, por lo general, la transposición de los precondensados primarios del tipo del amina N,N'-disustituídos a los productos intermedios N-sustituídos sencillos, cuya transposición a los productos finales se efectúa en el reactor (7). Aquí puede ser conveniente reducir el grado de protonización de la masa de reacción acuosa, que abandona el reactor (6), mediante la adición de ulterior anilina.

La mezcla de reacción acuosa se conduce entonces desde la última etapa de transposición (7) a la extracción en el extractor (8). El disolvente hidrófobo empleado en este extractor presenta, preferentemente, un contenido de un 0-80 % en peso, preferentemente un 20-60 % en peso de anilina libre. La fase acuosa presenta en la entrada al extractor (8), por lo general, un contenido en amina libre, es decir, no protonizada, de un 10 - 60, preferentemente un 12 - 30 % en peso. Este contenido en amina libre se gradúa mediante adición de anilina después de la última etapa de transposición (7), siempre que a la fase acuosa, antes de su entrada en la última etapa de transposición (7), no se le haya agregado ya suficiente anilina.

Preferentemente se gradúa la concentración en aminas libres en la fase acuosa y en la fase orgánica, de manera que la presión de solución de la arilamina libre en la fase acuosa a la entrada al extractor (8) sea igual a la presión de solución de la arilamina en la fase orgánica en el mismo

lugar de la etapa de extracción.

La fase orgánica que abandona el extractor (3) se separa en forma en sí conocida, destilativamente en el condensado de anilina/formaldehído deseado así como disolvente y anilina, pudiéndose suprimir la presencia de los dos componentes mencionados en último lugar, si en el extractor (8) (en todas las etapas en una extracción de varias etapas) se trabaja con disolvente que contenga anilina. La solución acuosa que abandona la etapa de extracción se recicla al extractor (5). (El grado de protonización de la solución acuosa a la salida del extractor (8) se encuentra, por lo general, entre un 30 y 70 %). En caso deseado, se le puede extraer a la solución acuosa, antes de su reciclado al extractor (5), mediante una ulterior extracción (no representada en la figura ni tampoco esencial para la invención), la amina libre, preferentemente con disolvente libre de amina, de manera que la fase acuosa reciclada al extractor (5) presente un grado de protonización que se encuentre cerca de un 100 %.

En el procedimiento de la presente invención se trabaja preferentemente con las siguientes temperaturas:

La pre-condensación (reactor 3) se efectúa entre 0 y 80°C, especialmente entre 20 y 60°C.

La separación de agua en el separador (4) se efectúa entre 5 y 80°C, especialmente entre 20 y 60°C.

La extracción en el extractor (5) se efectúa entre 20 y 110°C, especialmente entre 20 y 60°C.

La reacción de transposición se efectúa trabajando en varias etapas en el primer reactor de transposición (6) entre 20 y 40°C y en el último reactor de transposición (7) entre 60 y 110°C.

La extracción principal (8) se efectúa, por lo general, entre 70 y 110°C, preferentemente entre 80 y 100°C.

5 La clase de los dispositivos empleados en el procedimiento de la presente invención no son esenciales para la invención. Se pueden emplear, por ejemplo, los conocidos reactores de tubo, los conocidos extractores y separadores de fases líquido-líquido usuales en la técnica de los procedimientos químicos.

10 El procedimiento de la presente invención se puede realizar, naturalmente, también con total independencia del sistema de aparatos representados en el dibujo meramente como ejemplo. Esto significa especialmente que todas las etapas de procedimiento (pre-condensación, separación de agua, primera extracción, reacción de transposición y segunda extracción)
15 se pueden realizar en una o en varias etapas. En una forma de ejecución del procedimiento de la presente invención se logra, mediante un mayor tiempo de residencia de las distintas fases en la etapa de extracción (5) y/o mediante una mayor temperatura en la etapa de extracción (5), que ya una parte considerable de las aminaes se transponga en la etapa de extracción
20 (5) a los productos intermedios simplemente sustituidos en el núcleo y, en caso dado, productos finales. Trabajando de esta manera frecuentemente es innecesaria una transposición de varias etapas. Especialmente en esta forma de ejecución se
25 trabajará en el extractor (5) preferentemente por encima de los 40°C (entre 40° y 110°C). La amina de partida se puede alimentar en el procedimiento de la presente invención, como ya se ha indicado, en cualquier lugar arbitrario del sistema (entrada a la precondensación y/o entrada a la última etapa
30 de transposición y/o a la entrada de la etapa de extrac-

ción (8)). En caso extremo sería hasta posible agregar la cantidad total de arilamina de partida al disolvente, que se emplea para la extracción en la etapa de extracción (8). De esta manera llegaría también amina de partida libre a la fase acuosa, ya que las sales amónicas allí disueltas presentan la propiedad de un facilitador de la disolución para la amina libre en agua, y finalmente a través del extractor (5) al primer reactor (3).

Ejemplo 1

En una instalación de ensayo de laboratorio, accionada en forma continua, se introduce en el reactor (3), compuesto de dos calderas provistas de agitador conectadas en serie, en forma continua, una solución al 40 % de una mezcla de arilamina en o-xileno (A) y solución de formaldehído acuosa al 30 % (B) desde el recipiente (1). Los dos caudales, indicados en gr./h, tienen la composición:

Caudal (A) 2400 o-xileno
1600 anilina y condensados de anilina-formaldehído.

Caudal (B) 108 formaldehído
252 agua.

La temperatura se mantiene en ambas calderas del reactor (3) bajo intenso agitamiento y enfriamiento en 35°C y llega a continuación al separador (4), del que, asimismo a 35°C, se retira de la fase acuosa mantenida a nivel constante del sistema difásico una cantidad de agua de aproximadamente 317 gr./h.

La fase orgánica del separador (4) se extrae a 35°C en una columna de extracción que actúa en dos a tres etapas, en forma continua, con el caudal acuoso (C) de la siguiente

composición (gr./h):

Caudal (C) 1340 anilina
123 poliarilaminas
547 hidrógeno clorado
2460 agua

5

La fase acuosa de (5) pasa entonces una cascada compuesta de 6 calderas provistas de agitador (reactor 6 y 7), con lo que la temperatura sube de 35°C hasta 95°C.

10 La fase orgánica de (5) se lleva, mediante adición de anilina, a su contenido de arilamina original y como caudal (A) se hace reaccionar de nuevo con formaldehído. Es ventajoso extraer, antes de la adición de anilina, con la fase xileno separada en (5), el agua extraída de (4).

15 La fase acuosa que abandona la columna de extracción (5) se lleva, mediante mezcla con anilina, a un contenido en amina de aproximadamente un 50 % en peso y llega entonces al sistema de extracción (8), compuesto de una primera columna de extracción y de una segunda columna de extracción conectada a continuación de la primera. En la primera columna
20 de extracción se extrae, a 90 - 95°C, de la mezcla de reacción acuosa, enriquecida con anilina, mediante la fase orgánica enriquecida con 4825 gr./h de anilina, de la segunda columna de extracción el producto de reacción. Como agente de extracción para la segunda columna de extracción se emplean 5830
25 gr./h de o-xileno.

La fase orgánica que sale del sistema de extracción (8) se separa en el aparato de destilación (9) y (10) en anilina, o-xileno y poliarilamina (aprox. 700 gr./h). La anilina recuperada se reparte junto con la anilina fresca alimentada
30 al sistema a través del recipiente (2) sobre los distintos lu

gares de alimentación del desarrollo de la reacción.

El producto obtenido en la ejecución del procedimiento según la presente invención, descrita en forma de ejemplo, tiene en la parte dinuclear la siguiente composición en promedio:

2,2'-diaminodifenilmetano	0,1 % en peso
2,4'-diaminodifenilmetano	6,7 % en peso
4,4'-diaminodifenilmetano	93,2 % en peso

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 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, bajo el número P 25 00 573.6, de fecha de 9 de enero de 1.975, 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 AROMATICAS POLINUCLEARES; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas polinucleares mediante condensación de aminas aromáticas con formaldehído en presencia de catalizadores ácidos a los correspondientes aminaes N,N'-disustituídos, ulterior transposición de estos aminaes a poliaminas aromáticas polinucleares en presencia de agua y de catalizadores ácidos y ulterior extracción de la mezcla de reacción acuosa, así obtenida, con un disolvente hidrófobo, en caso dado bajo adición

de la misma amina aromática, que también se empleó para la condensación, elaboración de la fase disolvente así obtenida, en forma conocida, a poliamina aromática polinuclear y reciclado de la fase acuosa conteniendo el catalizador ácido, caracterizado porque

- 5
- a) la condensación de la amina aromática con formaldehído se efectúa en presencia de un disolvente hidrófobo,
- b) el agua que se forma en la condensación así como el agua introducida en caso dado con el formaldehído, se extrae del sistema mediante un separador de agua,
- 10 c) la fase orgánica que abandona el separador de agua, conteniendo amina, se extrae con la fase acuosa, que contiene el catalizador ácido, reciclada y
- d) la fase orgánica que abandona la etapa de extracción mencionada bajo c) se recicla en circuito al principio del proceso.
- 15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como amina aromática se emplea anilina.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como catalizador se emplea ácido clorhídrico en forma de los hidrocioruros de anilina, así como de condensados de anilina-formaldehído.

20

4.- Procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas polinucleares, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

25

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 8 ENE. 1976
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MUDER
D.º p.º Firmado: L. Gasta Fernández

