

444.129

PATENTE DE INVENCION
Le A 16 175-Sp.

Int. Cl.:	CORG
-----------	------

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,
5 donde la mezcla de condensación acuosa terminada de reaccio-

nar se extrae sin neutralización del catalizador con un disolvente hidrófobo, efectuándose a continuación una elaboración de la fase de disolvente así obtenida a la poliamina deseada y donde la fase acuosa así obtenida, que contiene el catalizador ácido en forma de sales amónicas, se recicla al principio del proceso bajo adición de nueva amina de partida. El procedimiento de la publicación alemana DOS 23 43 658 se refiere a un ulterior desarrollo de este procedimiento.

El mencionado procedimiento perteneciente al actual estado de la técnica representa, en comparación con los procedimientos anteriormente conocidos para la condensación de anilina/formaldehído empleando catalizadores ácidos, una mejora muy considerable, especialmente ya que se suprime una neutralización del catalizador ácido, por lo tanto, se forman aguas residuales libres de sales y prácticamente no se presenta ningún consumo de catalizador ácido o bien de agentes de alcalinación.

La presente invención se refiere ahora a una ulterior mejora de este procedimiento del actual estado de la técnica, mediante el cual es posible la obtención de poliaminas con un contenido especialmente inferior en o-isómeros en la fracción de dos núcleos del producto. En especial, permite el procedimiento de la presente invención la obtención de condensados de anilina/formaldehído con un contenido muy reducido en 2,2'-diaminodifenilmetano.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas polinucleares mediante condensación de aminas aromáticas con formaldehído bajo ausencia de catalizadores ácidos a los correspondientes aminaes N,N'-disustituídos, ulterior transposición de es

tos aminaes a poliaminas aromáticas polinucleares en presencia de agua y catalizadores ácidos en una reacción de transposición, como mínimo, de dos etapas, 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 que contiene el catalizador ácido, que se caracteriza porque

- 5 a) la condensación de la amina aromática con formaldehído se realiza en presencia de un disolvente hidrófobo,
- b) el agua que se forma durante la condensación así como el agua, en caso dado introducida con el formaldehído, se extrae del sistema mediante un separador de agua,
- 10 c) la fase orgánica, que contiene el aminal y que abandona el separador de agua, se mezcla con la fase acuosa reciclada que contiene el catalizador ácido,
- d) la mezcla difásica obtenida según c) se recicla a la reacción de transposición, donde
- 15 e) la separación, de nuevo, de la mezcla difásica se efectúa en un separador de fases después de la primera etapa de transposición y delante de la etapa de extracción y
- 20 f) la fase disolvente obtenida según e) se recicla al principio del proceso.

25 El principio del procedimiento de la presente invención se ha explicado primeramente con más detalle con ayuda de las figuras 1 y 2.

En estas figuras significa

- 30 (1) un depósito para la solución acuosa de formalina
- (2) un depósito para anilina

- (3) un reactor de condensación
- (4) un separador de agua
- (5a) un mezclador
- (5b) un separador
- 5 (6) un reactor de transposición
- (7) otro reactor de transposición
- (8) un extractor
- (9) una columna de destilación
- (10) otra columna de destilación
- 10 (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 el formaldehído al correspondiente N,N'-difenilaminal. Esta reacción se efectúa en presencia de disolventes hidrófobos, que se llevan en circuito a través de (3),
15 (4) y (5b). En el separador de agua (4) se le extrae al sistema difásico mediante simple separación de fases debido a los distintos pesos específicos el agua introducida con el formaldehído o bien formada durante la reacción de condensación. Para mejorar la eficacia de este separador de agua puede ser conveniente el reciclado de una parte de la fase acuosa. La fase disolvente que abandona el separador de agua llega al mezclador (5a), donde la fase disolvente se mezcla con la fase acuosa, que abandona el extractor (8). El sistema
20 difásico que abandona este mezclador (5a) llega a la primera etapa de transposición (6), donde se realiza principalmente la primera transposición al producto intermedio simplemente N-sustituído.
25

La mezcla que abandona esta primera etapa de transposición (6) llega ahora, según una primera forma de ejecu-
30

ción del procedimiento de la presente invención (véase figura 1) a un separador de fases (5b), donde las dos fases se separan debido a los distintos pesos específicos. La fase disolvente que abandona el separador de fases (5b) se recicla al principio del proceso. La fase acuosa que abandona el separador (5b) llega entonces a un segundo reactor de transposición (7), donde, en caso dado, después de ulterior adición de anilina, se efectúa la transposición al producto del procedimiento. La fase acuosa que contiene el producto del procedimiento, que abandona el reactor (7), se recicla, en caso dado, después de una ulterior adición de anilina, al extractor (8), donde a la fase acuosa se le extrae el producto del procedimiento por 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 del pie de la columna (9). La fase acuosa que contiene el catalizador, que abandona el extractor (8), se recicla al mezclador (5a).

Según una segunda forma de ejecución del procedimiento de la presente invención (véase figura 2) llega la mezcla difásica, que abandona el primer reactor de transposición, directamente al segundo reactor de transposición (7), donde se realiza la transposición al producto de procedimiento. La mezcla terminada de reaccionar, que abandona el reactor (7), llega ahora, según la segunda forma de ejecución del procedimiento de la presente invención, al separador de fases (5b), desde el que la fase orgánica se retorna como en la primera forma de ejecución al principio del proceso, mientras la fase

acuosa, en caso dado después de ulterior adición de anilina, se conduce al extractor (8). Todas las demás etapas de procedimiento de la segunda forma de ejecución corresponden a las medidas a tomar según la primera forma de ejecución.

5 En la primera forma de ejecución del procedimiento de la presente invención queda prácticamente la totalidad de la cantidad de la N-(2-aminobencil)-anilina en la mezcla que sale del reactor (6) en la fase orgánica que sale del separador (5b), siendo así reciclada al principio del procedimiento. La N-(2-aminobencil)-anilina es un producto intermedio que
10 conduce al compuesto 2,2'-diaminodifenilmetano indeseado. Mediante la medida según la presente invención de eliminar este producto intermedio se excluye la formación de este isómero indeseado en el segundo reactor de transposición. Como,
15 por otra parte, la N-(2-aminobencil)-anilina reacciona más rápidamente con formaldehido adicional que la anilina, el reciclado de este producto intermedio y su ulterior reacción preferente con formaldehido conduce finalmente a la formación de poliaminas trinucleares y polinucleares de la serie difenilmetano. La ventaja de la primera forma de ejecución de
20 este procedimiento de la presente invención consiste, por lo tanto, en la posibilidad que se abre según la presente invención de obtener poliaminas de la serie difenilmetano con un contenido especialmente reducido de 2,2'-diaminodifenilmetano.
25 no.

 En la segunda forma de ejecución del procedimiento de la presente invención contiene la fase disolvente que abandona el separador de fases (5b) proporciones considerables de 2,2'- y 2,4'-isómeros presentes en la mezcla que abandona el
30 reactor (7). El reciclado efectuado por la medida según la

5 presente invención, según la segunda forma de ejecución de estos isómeros al principio del proceso, tiene como consecuencia su ulterior reacción preferente a poliaminas tri- o polinucleares de la serie difenilmetano. Esto se debe a que los mencionados o-isómeros reaccionan más rápidamente con ulterior
10 formaldehído que la anilina, pero más lentamente que los correspondientes p-isómeros, por ejemplo, 4,4'-diaminodifenilmetano. En el separador de fases (5b) se presenta, en efecto, una separación de los isómeros, de manera que en la fase acuosa estén preferentemente presentes los p-isómeros y en la fase disolvente preferentemente los mencionados o-isómeros, pero esta separación de isómeros naturalmente no es cuantitativa. Como, sin embargo, según se ha indicado, los p-isómeros asimismo presentes en la fase disolvente reaccionan ulteriormente
15 con más lentitud que los o-isómeros, se logra, en la segunda forma de ejecución del procedimiento según la presente invención, según a), el enriquecimiento de isómeros en el separador de fases (5b) y b) ulterior reacción preferente de los o-isómeros que, según la segunda forma de ejecución del procedimiento de la presente invención, se obtengan asimismo poliaminas de la serie difenilmetano con una proporción fuertemente reducida en o-isómeros.

25 Otra ventaja de la segunda forma de ejecución del procedimiento de la presente invención consiste en el hecho de que los productos intermedios aún sin reaccionar totalmente, eventualmente aún existentes en la mezcla que abandona el reactor (7), se queden asimismo preferentemente en la fase disolvente y después de su reciclado al principio del proceso sigan reaccionando a los productos finales deseados recorriendo
30 do nuevamente todo el proceso de reacción.

Otra ventaja, común a ambas formas de ejecución del procedimiento de la presente invención, consiste en la circunstancia de que, por ejemplo, el agua introducida con la solución acuosa de formalina o formada durante la reacción de condensación, se puede separar sin destilación alguna en un simple separador de agua.

Estas exposiciones han de servir solamente para explicar el principio del procedimiento 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, con otras aminas aromáticas mencionadas a continuación en forma de ejemplo. Asimismo, es naturalmente posible efectuar la reacción de transposición en más de dos reactores o trabajar para la extracción del producto del procedimiento con 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. Esencial para la invención son única y solamente las medidas caracterizantes del procedimiento de la presente invención más arriba indicadas. Esencial en la reacción de transposición de varias etapas es única y solamente que según la primera forma de ejecución la separación de fases se efectúe después de la primera etapa de transposición y, según la segunda forma de ejecución, después de la última etapa de transposición.

En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear aminas aromáticas arbitrarias. Ejemplos para ello son anilina, o-toluidina, m-toluidina, N-metilanilina, N-etilanilina, 2,6-dimetilanilina, 2,6-dietilanilina, 2,6-diisopropilanilina, 2,4-diaminotolueno así como mezclas arbitrarias

compuestas de tales aminas. Arilaminas adecuadas son, por ejemplo, también los antranilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo. Como arilamina se emplea preferentemente en el procedimiento de la presente invención la anilina.

5

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

10

15

Como disolventes hidrófobos adecuados para el procedimiento de la presente invención entran en consideración los disolventes arbitrarios no miscibles con agua, inertes con respecto a los componentes de reacción, con el punto de ebullición aproximado entre 30 y 250°C, preferentemente 80 - 200°C. Ejemplos de disolventes especialmente bien adecuados son clorobenceno, diclorobencenos, benceno, tolueno, xilenos, dicloroetano, cloroformo, tetraclorocarbono y similares. Bajo determinadas condiciones puede asumir el papel del disolvente hidrófobo hasta la arilamina prevista como reactante o también otra. El disolvente preferente es o-xileno. En la extracción se emplean los disolventes en una cantidad correspondiente a

20

25

30

una proporción en volúmen entre mezcla de condensación ácida y disolvente de 5 : 1 a 1 : 10, preferentemente 2 : 1 a 1 : 5.

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

Al comenzar la reacción de condensación (reactor 3) se dispondrá, por lo general, una proporción molar entre anilina y formaldehído de 1 : 1 a 10 : 1, preferentemente 2 : 1 a 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 (solución acuosa de sal amónica) : (fase disolvente) en el mezclador (5a) 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 separador (5b) contiene, además de los productos intermedios o bien productos finales indeseados mencionados a reciclar al principio del proceso, en especial, hasta un 60 % en peso de arilamina de partida libre y, en caso dado, especialmente en la primera forma de ejecución, proporciones diferentes, que según la graduación del equilibrio del sistema de trabajo continuo son casi
25 constantes, de condensados previos o bien, especialmente en la segunda forma de ejecución, de producto de procedimiento. Como, sin embargo, los productos intermedios indeseados (N-(2-aminobencil)-anilina) y los productos de procedimiento indeseados 2,4'- y, especialmente, 2,2'-diaminodifenilmetano)
30

en comparación con los correspondientes productos intermedios p-sustituídos o bien productos finales (N-(4-aminobencil)-anilina o bien 4,4'-diaminodifenilmetano) reaccionan ulteriormente, con preferencia, con ulterior formaldehído, no se influencia, sin embargo, por ello la realización del procedimiento de la presente invención. La mezcla de fases introducida en el reactor (6) contiene, además del aminal formado de la aril amina de partida y del formaldehído así como los productos consecuentes primarios formados de los productos intermedios y finales reciclados, en primer lugar la cantidad principal de producto del procedimiento y anilina libre que ya se encontraba en la fase acuosa que abandonaba el extractor (8). Como la extracción del producto del procedimiento en el extractor principal (8) no se efectúa cuantitativamente, siempre hay en ambas fases que abandonan el extractor (8) un equilibrio entre amina de partida/producto de procedimiento, retorna también producto del procedimiento al mezclador (5a), sin influenciar por ello la realización del procedimiento. Las bases mencionadas se encuentran en forma parcialmente protonizada por el catalizador ácido. El grado de protonización (grado de protonización = porcentaje de la cantidad total de átomos de nitrógeno presentes 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 extractor (8). Es una de las ulteriores ventajas del procedimiento de la presente invención que el grado de protonización se puede variar dentro de amplios límites antes de su entrada en la primera etapa de transposición (6) con circuito de catalizador acuoso constante. El grado de protonización a la entrada en la primera etapa de transposición se encuentra, por lo general, entre 10 y 95, preferente-

mente entre 30 y 90 %. El grado de protonización se puede variar a) por las condiciones de extracción en (8), al bajar la eficacia de los extractores quedan cantidades crecientes de amina libre en las fases acuosas, y b) mediante variación de los caudales cuantitativos en el mezclador (5a) y en el extractor (8), especialmente el contenido de amina de los disolventes conducidos en el mezclador y en el extractor.

El procedimiento de la presente invención se efectúa preferentemente bajo una transposición de 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'-disustituído al producto intermedio simplemente N-sustituído, cuya transposición al producto final deseado se efectúa en el reactor (7). Aquí puede ser conveniente en la primera forma de ejecución el reducir más aún el grado de protonización de la masa de reacción acuosa que abandona el reactor (6) mediante adición de más anilina.

La mezcla de reacción acuosa se alimenta 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 10 - 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 ajusta mediante adición de anilina después de la última etapa de transposición (7), siempre que a la fase acuosa no se le haya agregado ya suficiente anilina antes de la entrada en la última etapa de transposición (7).

Preferentemente se ajusta la concentración en aminas libres en la fase acuosa y en la fase orgánica, de manera que la presión de disolución de la arilamina libre en la fase acuosa a la entrada al extractor (8) sea igual a la presión de disolución de la arilamina en la fase orgánica en el mismo lugar de la etapa de extracción.

La fase orgánica que abandona el extractor (8) se separa en forma en sí conocida, destilativamente en el condensado de anilina/formaldehído deseado así como disolvente y anilina, pudiéndose suprimir una separación de los dos componentes mencionados en último lugar, cuando en el extractor (8). (en todas las etapas en una extracción de varias etapas) se puede trabajar con disolventes que contengan anilina.

La solución acuosa que abandona la etapa de extracción se recicla al mezclador (5a). 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 puede retirar amina libre de la solución acuosa antes de su reciclado al mezclador (5a) mediante una ulterior extracción (no dibujada en las figuras ni tampoco esencial para la invención) con disolvente preferentemente libre de amina, de manera que la fase acuosa reciclada al mezclador (5a) tenga un grado de protonización cerca de un 100 %.

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

Caso 1 (véase figura 1):

La condensación previa (reactor 3) se efectúa a $0 - 60^{\circ}\text{C}$, especialmente a $20 - 40^{\circ}\text{C}$.

La separación de agua en el separador (4) se efectúa a $5-60^{\circ}\text{C}$, especialmente $20 - 40^{\circ}\text{C}$.

La mezcla en el mezclador (5a) se efectúa a 5 - 60°C, especialmente a 20 - 40°C.

5 La reacción de transposición se efectúa en el primer reactor de transposición (6) a 5 - 40°C y en el último reactor de transposición (7) a 60 - 110°C.

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

Caso 2 (véase figura 2):

10 La condensación previa (reactor 3) se efectúa a 0 - 80°C, especialmente 20 - 40°C.

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

La mezcla en el mezclador (5a) se efectúa a 5-80°C, especialmente a 20 - 60°C.

15 La reacción de transposición se efectúa en la ejecución de dos etapas en el primer reactor de transposición (6) a 5 - 40°C y en el último reactor de transposición (7) a 60 - 110°C; la extracción principal (8) se efectúa, por lo general, a 70-110°C, preferentemente a 80 - 100°C.

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

25

El procedimiento de la presente invención se puede realizar naturalmente también totalmente independiente de los aparatos representados en el dibujo como simples ejemplos.

Esto significa especialmente que todas las etapas del procedimiento (condensación previa, separación de agua, mezcla, reacción de transposición, separación de fases y extracción) se pueden realizar en una o en varias etapas. Solamente en

5 la primera forma de realización del procedimiento de la presente invención se ha de realizar naturalmente la reacción de transposición en, como mínimo, dos etapas. En la segunda forma de ejecución del procedimiento de la presente invención se podría imaginar, en principio, también una reacción de trans-

10 posición en una sola etapa. La arilamina de partida se puede alimentar en el procedimiento de la presente invención, como ya se ha indicado, en lugares arbitrarios del sistema (entrada a la precondensación y/o entrada a la última etapa de transposición y/o entrada a la etapa de extracción (8)). En caso

15 extremo hasta sería 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, también llegaría amina de partida libre a la fase acuosa, ya que las sales amónicas allí disueltas tienen la propiedad de un facilitador de la disolución para la amina libre en agua y, final-

20 mente, a través del mezclador (5a) y el separador (5b) al primer reactor (3).

En los ejemplos siguientes las indicaciones de porcentajes son por ciento en peso.

25 Ejemplo 1 (Figura 2)

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 20 % de una mezcla de aril-

30 amina en o-xileno (A) y solución acuosa al 30 % de formaldehído

do (B) desde el depósito (1). Los dos caudales tienen, indicado en g/h, la siguiente composición:

5 Caudal (A) 5365 de o-xileno
1350 de anilina y
poliarilaminas

Caudal (B) 208 de formaldehido
252 de agua

10 La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene en ambas calderas bajo intensa agitación y enfriamiento en 35°C y llega a continuación a los separadores (4), donde, asimismo, a 35°C, de la fase acuosa del sistema bifásico mantenido en nivel constante se extrae una cantidad de agua de aproximadamente 317 g/h.

15 La fase orgánica del separador (4) se mezcla en forma continua a 35°C en la primera caldera que actúa como mezclador (5a) de una cascada compuesta de 6 calderas provistas de agitador, con el caudal acuoso (c) de la siguiente composición (g/h):

20 Caudal (C) 1340 de anilina
123 de poliarilaminas
547 de hidrocarburo clorado
2460 de agua

25 La temperatura de la mezcla de reacción sube al pasar a través de las cascadas de calderas (reactor 6 y 7) de 35°C hasta 95°C.

En el separador (5b) conectado detrás del reactor (7) se separa la fase orgánica a 90 - 95°C y después de agregar anilina se lleva al contenido de arilamina original y, como caudal (A) se hace reaccionar de nuevo con formaldehido.

Es ventajoso, antes de la adición de la anilina con la fase xileno separada en (5b) extraer el agua que se obtiene en el separador (4).

5 La fase acuosa que abandona el separador (5b) se lleva mediante adición de anilina a un contenido en amina de aproximadamente un 50 % en peso y llega después al sistema de extracción (8), compuesto de una primera y de una segunda columna de extracción dispuesta a continuación. En la primera columna de extracción se extrae a 90 - 95^oC de la mezcla de
10 reacción acuosa, mediante la fase orgánica llevada con anilina a una proporción en peso entre anilina y xileno de 1,1:1,0 de la segunda columna de extracción el producto de reacción. Como agente de extracción para la segunda columna de extracción se emplean 5830 g/h de o-xileno.

15 La fase orgánica que sale del sistema de extracción (8) se separa en el aparato de destilación (9) y (10) en anilina, xileno y poliarilamina (unos 700 g/h). La anilina recuperada se reparte junto con la anilina fresca reciclada al sistema a través del depósito (2) entre los distintos lugares de alimentación del desarrollo de la reacción.
20

El producto obtenido en la ejecución descrita como ejemplo del procedimiento de la presente invención tiene la composición promedio (I) en la parte de dos núcleos.

25 La poliarilamina separada en (5b) junto con el xileno y la anilina tiene la composición de equilibrio (II).

Un ensayo realizado sin las características del procedimiento de la presente invención, pero, por lo demás, en forma totalmente análoga, aportó un producto de la composición promedio (III) en la parte de dos núcleos:

Composición de la parte de dos núcleos (% en peso)	I	II	III
2,2'-diaminodifenilmetano	0,1	7,3	0,5
2,4'-diaminodifenilmetano	4,6	31,6	7,4
4,4'-diaminodifenilmetano	95,2	61,1	92,0

Ejemplo 2 (Figura 1)

En una instalación de laboratorio accionada en forma
continua se introduce en el reactor (3), compuesto de 2 calde-
ras provistas de agitador conectadas en serie, en forma conti-
nua, una solución al 15 % de una mezcla de arilamina en o-xi-
leno (A) y solución acuosa al 30 % de formaldehido (B) desde
el depósito (1). Los dos caudales, indicados en g/h, tienen
la composición:

15 Caudal (A) 7590 de o-xileno
1360 de anilina y
condensados de anilina-formaldehido

Caudal (B) 108 de formaldehido
252 de agua

20 La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene
en ambas calderas bajo intensa agitación y enfriamiento en
35°C y llega a continuación al separador (4), donde se extrae,
asimismo, a 35°C, de la fase acuosa mantenida en un nivel cons-
tante del sistema bifásico una cantidad de agua de unos 317
25 g/h.

La fase orgánica del separador (4) se mezcla a 35°C
en la primera caldera que actúa como mezclador (5a) de un
reactor (6) compuesto de 3 calderas provistas de agitador,
en forma continua con el caudal acuoso (C), que tiene la si-

guiente composición (g/h):

Caudal (C) 1340 de anilina
 123 de poliarilaminas
 547 de hidrógeno clorado
5 2460 de agua

La temperatura de la mezcla de reacción no supe a máa de 40°C al pasar por la cascada de calderas (reactor 6).

10 En un separador (5b) conectado a continuación del reactor (6) se separa la fase orgánica a 35 - 40°C, y mediante adición de la cantidad de anilina correspondiente se lleva 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 (5b), el agua separada en el separador (4).

15 La fase acuosa del separador (5b) pasa a un reactor compuesto de 3 calderas provistas de agitador conectadas en serie (7), donde a temperaturas de 80°C en la primera y hasta 95°C en la tercera se efectúa la transposición a los productos finales.

20 La fase acuosa que abandona el reactor (7) 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 conectada a continuación. En la primera
25 columna de extracción se extrae a 90 - 95°C de la mezcla de reacción acuosa mediante la fase orgánica llevada con anilina a una proporción en peso entre anilina y xileno de 1,1 : 1,0, de la segunda columna de extracción el producto de
30 reacción. Como medio de extracción para la segunda columna de extracción se emplean 5830 g/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 (unos 700 g/h). La anilina recuperada se reparte junto con la anilina fresca alimentada al sistema a través del depósito (2) entre los distintos lugares de alimentación del desarrollo de la reacción.

El producto obtenido en la ejecución descrita como ejemplo del procedimiento de la presente invención tiene en la parte de dos núcleos la composición promedio siguiente:

2,2'-diaminodifenilmetano	0,1 % en peso
2,4'-diaminodifenilmetano	3,8 % en peso
4,4'-diaminodifenilmetano	96,1 % en peso.

NOTA .-

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 00 574.7, 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 bajo ausencia de catalizadores ácidos a los correspondientes aminaes N,N'-disustituídos, transposi

ción a continuación de estos aminaes a poliaminas aromáticas polinucleares en presencia de agua y catalizadores ácidos en una reacción de transposición de, como mínimo, dos etapas, extracción a continuación de la mezcla de reacción acuosa así
5 obtenida con un disolvente hidrófobo, en caso dado bajo adición de la misma amina aromática empleada para la condensación, elaboración de la fase disolvente así obtenida en forma conocida a poliamina aromática polinuclear y reciclado de la fase acuosa que contiene el catalizador ácido, caracterizado por-

10

a) la condensación de la amina aromática se efectúa con formaldehído en presencia de un disolvente hidrófobo,

15

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

c) la fase orgánica que contiene el amina, que abandona el separador de agua, se mezcla con la fase acuosa reciclada que contiene el catalizador ácido,

20

d) la mezcla bifásica obtenida según c) se alimenta a la reacción de transposición, donde

e) se efectúa la nueva separación de la mezcla bifásica en un separador de fases detrás de la primera etapa de transposición y delante de la etapa de extracción y

25

f) la fase disolvente obtenida según e) se recicla al principio del procedimiento.

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

30

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

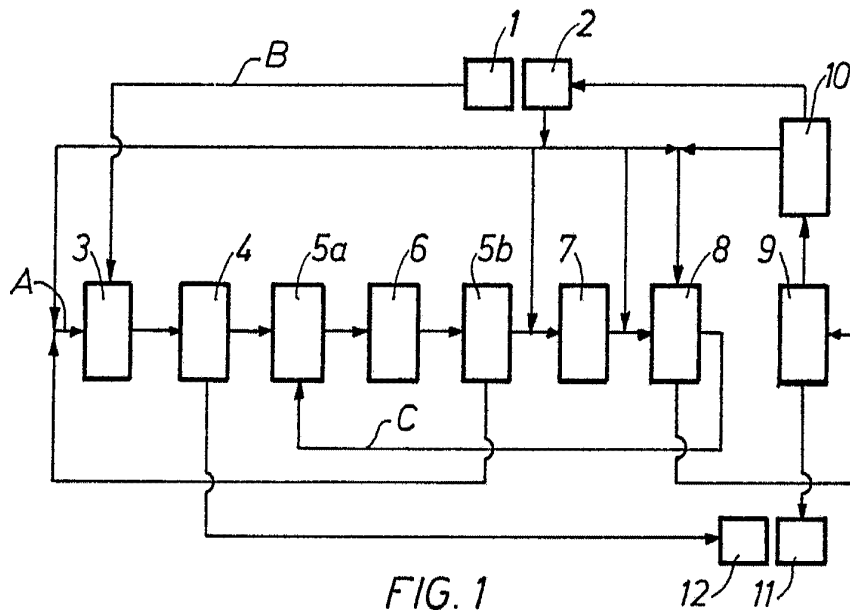


FIG. 1

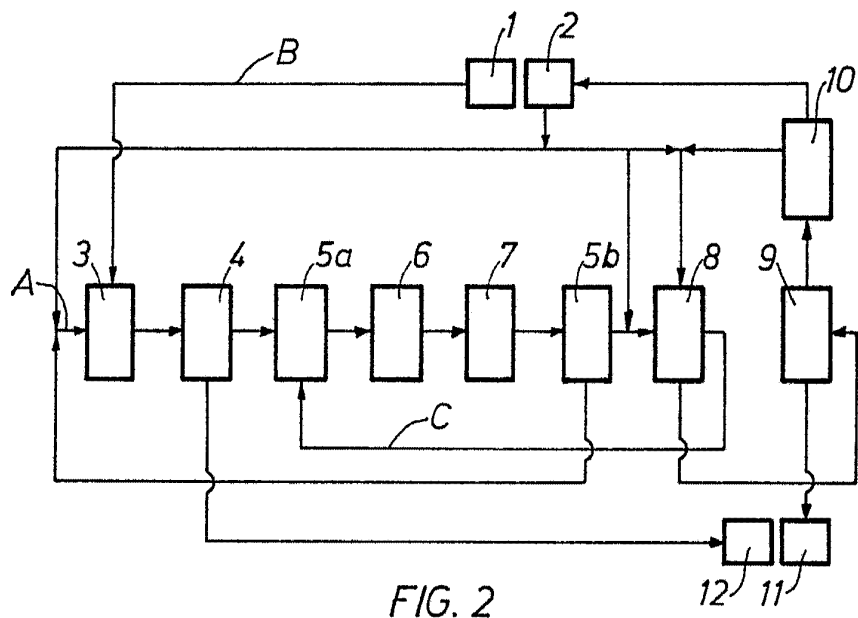


FIG. 2

ESCALA
VARIABLE

8 ENI. 1976

Madrid

[Handwritten signature]