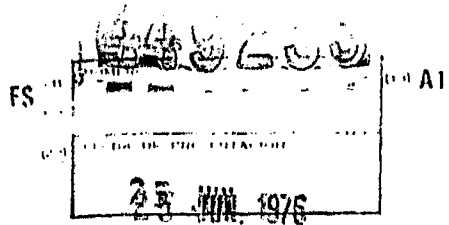




ESPAÑA



PATENTE DE INVENCION

(10) PRIORIDADES (11) NUMERO		(12) FECHA	(13) PAIS
P 25 28 694.6		27.6.75	Alemania
(14) FORMA DE PUBLICACION	(15) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(16) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
	C08G		
(17) TITULO DE LA INVENCIÓN			
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMINAS AROMATICAS POLI- NUCLEARES.			
(18) SOLICITANTE (S)			
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE			
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.			
(19) INVENTORES			
Dr. Hartmut Knöfel, Dr. Günther Ellendt.			
(20) ABOGADO			
(21) REPRESENTANTE			
GOMEZ-ACEBO.			

La publicación alemana DOS 2 238 920 ya describe un procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas polinucleares por condensación de anilina con formaldehído en presencia de agua y catalizadores ácidos, que se caracteriza porque la mezcla de condensación acuosa terminada de reaccionar se extrae con un disolvente hidrófobo, en caso
5 dado bajo adición de ulterior anilina, la fase disolvente así obtenida se elabora en forma conocida a poliamina y la fase acuosa se emplea en circuito, después de agregar anilina fresca, de nuevo en el principio del proceso. Los procedimientos según las publicaciones alemanas DOS 23 43 658 y
10 DOS 23 56 828 para la obtención de condensados de anilina/formaldehído representan formas de ejecución mejoradas o bien especiales del procedimiento según la publicación alemana DOS 2 238 920.
15

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas polinucleares por condensación de anilina con formaldehído en presencia de agua y catalizadores ácidos, donde en una primera etapa de extracción la mezcla de condensación acuosa
20 terminada de reaccionar se extrae con un disolvente hidrófobo, en caso dado bajo adición de anilina, la fase disolvente así obtenida se elabora en forma conocida a poliamina y la fase acuosa se retorna en circuito al principio del proceso, caracterizado porque la fase acuosa, antes de que
25 llegue al principio del proceso, se extrae en uno o varios extractores II independientes con un disolvente hidrófobo conteniendo, en caso dado, anilina y/o condensados de anilina-formaldehído con una mayor proporción de o-isómeros, la
30 fase disolvente así obtenida o bien las fases disolvente

así obtenidas, a su vez, se extraen en uno o bien varios extractores III independientes en uno o varios lugares arbitrarios después de la primera etapa de condensación y delante de la etapa de extracción principal I con una mezcla de condensación acuosa, ácida y la fase disolvente que aquí se obtiene o bien las fases disolvente que aquí se obtienen se retornan al extractor II o bien a los extractores II.

Las distintas formas de ejecución posibles del procedimiento de la presente invención se explican con más detalle tomando como base las figuras 1 - 7. En estas figuras significan

- (1) un tanque para anilina,
- (2) un tanque para solución acuosa de formalina,
- (3) el primer reactor de condensación,
- 15 (4) el último reactor de condensación,
- (5) la etapa de extracción principal (I),
- (6) la etapa de extracción II, compuesta de uno o de varios extractores que actúan en una o varias etapas (6a y 6b),
- (7) la etapa de extracción III, compuesta de uno o varios extractores que actúan en una o varias etapas (7a y 7b),
- 20 (8) la instalación de destilación de una o bien de varias etapas (8a y 8b),
- (9) un tanque para el agua residual que se obtiene,
- (10) un tanque para el producto de procedimiento y
- 25 (11) una ulterior etapa de extracción.

La primera forma de ejecución del procedimiento de la presente invención (véase figura 1) representa una mejora considerable del procedimiento descrito en la publicación alemana DOS 23 56 828 para la obtención de poliaminas

con una reducida proporción en o-isómeros. Así es, por ejemplo, posible, según el procedimiento anterior, trabajar con un grado de protonización (grado de protonización = porcentaje de los átomos de amina-nitrógeno presentes en forma de iones amonio, referido a la cantidad total de los átomos de amina-nitrógeno presentes) de casi un 100 % para obtener poliaminas, que presentan una proporción muy reducida de o-isómeros. Como, por otra parte, la extracción del producto de procedimiento de la fase acuosa mediante un disolvente hidrófobo con un grado de protonización de un 100 % no es posible sin la adición de anilina antes de la extracción, se ha de retirar, para reponer el alto grado de protonización en la fase acuosa, la amina libre presente aún en la fase acuosa después de la extracción principal mediante un lavado ulterior con disolvente preferentemente libre de amina. Para recuperar el disolvente empleado en este lavado ulterior se precisa, en el procedimiento anterior, una separación destilativa de la fase orgánica que abandona el lavado ulterior. Esta etapa de destilación se puede evitar ahora según la primera forma de ejecución del procedimiento de la presente invención extrayendo la mezcla de disolvente/amina que abandona el lavado ulterior con la fase acuosa después de la última etapa de condensación y delante de la etapa de extracción principal, con lo que se logra simultáneamente el enriquecimiento necesario de la mezcla de condensación acuosa con amina libre para la extracción del producto de procedimiento en la etapa de extracción principal. En esta primera forma de ejecución del procedimiento de la presente invención se seleccionan las condiciones de extracción (índices de los extractores (6) y (7) empleados, con-

ducción de la temperatura en las extracciones) preferentemente de manera que el disolvente hidrófobo que abandona el extractor (7) (etapa de extracción III) esté prácticamente libre de anilina y la fase acuosa que abandona el extractor
5 (6) (etapa de extracción II), retornada al principio del proceso, presente un grado de protonización de 90 - 100 %.

La segunda forma de ejecución (véase figura 2) del procedimiento de la presente invención se diferencia de la primera forma de ejecución sólo y únicamente por la circunstancia de que el extractor (7) (etapa de extracción III)
10 está dispuesto delante de la última etapa de condensación, pero detrás de la primera etapa de condensación. De esta manera se logra que la mezcla de condensación acuosa, ya antes de terminar la reacción de condensación, presente un contenido en anilina más elevado (mayor proporción anilina/formaldehído), lo que permite la obtención de poliaminas con un
15 contenido más elevado en productos de condensación de dos núcleos con un contenido simultáneamente reducido de o-isómeros en los productos de procedimiento.

La tercera forma de ejecución (véase figura 3) del procedimiento de la presente invención corresponde, con respecto a la disposición de los extractores (6) y (7) a la primera forma de ejecución. Esta tercera forma de ejecución se diferencia de la primera forma de ejecución especialmente
25 porque las proporciones cuantitativas de los distintos componentes (proporción anilina/disolvente en la corriente de disolvente conducida en circuito a través de (6) y (7)) y las condiciones de extracción se seleccionan, de manera que la fase disolvente que abandona el extractor (7) (etapa de
30 extracción III) además de disolvente contenga aún anilina li-

bre y en especial la cantidad principal del 2,2'- y 2,4'-
diaminodifenilmetano de la fase acuosa que abandona el
reactor (4). (Estos o-isómeros se extraen con preferencia
en comparación con 4,4'-diaminodifenilmetano). En el ex-
5 tractor (6) (etapa de extracción II) se recogen entonces,
de nuevo, estos o-isómeros de la fase acuosa a retornar
al principio del proceso. Como, por otra parte, los o-isó-
meros siguen reaccionando preferentemente con formaldehído
a productos de condensación de mayor nucleidad se obtiene,
10 de esta manera, una mezcla de poliamina, que presenta un
contenido especialmente bajo en 2,2'- y 2,4'-diaminodifenil-
metano. Debido al contenido, en comparación con las formas
de ejecución 1 y 2, más elevado de anilina conducida en
circuito a través de (6) y (7), contiene también la fase
15 acuosa que abandona el extractor (6) siempre amina libre,
de manera que para restablecer un grado de protonización
elevado pudiera ser conveniente someter la fase acuosa que
abandona el extractor (6) antes de su reciclado al princi-
pio del proceso a un ulterior lavado en un extractor (11)
20 con disolvente puro. En este lavado se le extrae a la fase
acuosa preferentemente anilina como base libre. El disol-
vente que contiene anilina, que abandona el lavado ulterior
(11) se puede emplear directamente, en caso dado después
de un ulterior enriquecimiento con anilina, en el extrac-
25 tor principal (5) (etapa de extracción I). Este lavado fa-
cultativo en el extractor (11) con disolvente puro exige,
sin embargo, un mayor gasto en destilación, ya que, de es-
ta manera, se precisa de una separación destilativa de la
fase disolvente que abandona la etapa de extracción prin-
30 cipal (5) en producto de procedimiento, anilina y disolven-

te puro, mientras que al prescindir del lavado ulterior (11) no es necesario separar la anilina en exceso del disolvente, sino que, más bien, en un caso de éstos la separación destilativa de la fase orgánica que abandona el extractor principal (5) puede consistir simplemente en una separación por destilación de la mezcla de anilina-disolvente del producto del procedimiento, cuya mezcla, al igual como en las formas de ejecución 1 y 2, en caso dado después de ulterior adición de anilina, se puede emplear directamente en el extractor principal (5). También al prescindir de este lavado ulterior (11) se obtienen, según la tercera forma de ejecución del procedimiento de la presente invención, productos de procedimiento que se caracterizan por un contenido bajo en 2,2'- y 2,4'-diaminodifenilmetano, a pesar de que por la supresión del lavado ulterior, debido al comienzo de la reacción de condensación, está presente un grado de protonización inferior a un 90 %. Los 2,2'- y 2,4'-isómeros formados en mayor grado debido a este grado de protonización reducido llegan en el caso límite totalmente al principio del proceso para seguir reaccionando a productos de condensación de mayor nucleidad.

La cuarta forma de ejecución del procedimiento de la presente invención (véase figura 4) corresponde ampliamente a la tercera forma de ejecución con la única diferencia de que el extractor (7) (etapa de extracción III) se dispone detrás de la primera etapa de condensación y delante de la última. De esta manera se puede lograr que la fase disolvente que abandona el extractor (7) contenga la cantidad principal de la N-(2-aminobencil)-anilina contenida en la fase acuosa que abandona el reactor (3). La

N-(2-aminobencil)-anilina se extrae también con preferencia de la fase acuosa en comparación con la p-aminobencilanilina, Por re-extracción de la fase orgánica que abandona el extractor (7) con la fase acuosa que abandona el extractor (5) en el extractor (6) se retorna la o-aminobencilanilina a la fase acuosa y, en caso dado, se recicla al principio del proceso a través del lavado dispuesto a continuación en el extractor (11). Como la N-(2-aminobencil)-anilina sigue reaccionando preferentemente con ulterior formaldehído en comparación con la anilina se inhibe de esta manera la formación de productos secundarios a partir de la o-aminobencilanilina. Esto tiene especialmente la consecuencia deseada de que el producto de procedimiento finalmente obtenido esté prácticamente libre de 2,2'-diaminodifenilmetano, ya que esta diamina sólo se puede formar exclusivamente a través de la etapa intermedia de la N-(2-aminobencil)-anilina. También en la cuarta forma de ejecución se puede extraer anilina de la fase acuosa en el lavado ulterior, en caso dado efectuado en el extractor (11) con disolvente puro, para aumentar el grado de protonización en la fase acuosa, donde, sin embargo, valen, asimismo, las observaciones efectuadas en la descripción de la tercera forma de ejecución.

La quinta forma de ejecución del procedimiento de la presente invención (véase figura 5) corresponde a una combinación de la primera y de la tercera formas de ejecución. Aquí se compone la etapa de extracción II de dos extractores (6a) y (6b) conectados en serie y la etapa de extracción III de dos extractores (7a) y (7b) conectados en serie. El circuito de disolvente exterior conducido a través

de (6a) y (7a) sirve, como en la primera forma de ejecución, para aumentar el grado de protonización de la fase acuosa retornada al principio del proceso bajo enriquecimiento simultáneo con anilina libre de la fase acuosa que abandona el último reactor (4). La composición de la fase disolvente que abandona el extractor (7a) corresponde a la composición de la fase disolvente que abandona el extractor (7) de la primera forma de ejecución. El circuito de disolvente interior conducido a través de (6b) y (7b) corresponde al circuito de disolvente conducido a través de (6) y (7) de la tercera forma de ejecución y sirve para el ulterior enriquecimiento con anilina de la fase acuosa antes de la extracción principal (5) y simultáneamente para la extracción de anilina de la fase acuosa detrás de la extracción principal (5). Simultáneamente se efectúa a través del circuito de disolvente interior conducido a través de (6b) y (7b) un retorno de los o-isómeros al principio del proceso. La quinta forma de ejecución del procedimiento de la presente invención es, por lo tanto, especialmente bien adecuada para la obtención de productos de procedimiento con una proporción muy reducida en o-isómeros.

La sexta forma de ejecución del procedimiento de la presente invención (véase figura 6) corresponde a una combinación de la segunda y la tercera forma de ejecución. La sexta forma de ejecución se diferencia de la quinta forma de ejecución, por lo tanto, por la circunstancia de que el extractor (7a) de la etapa de extracción III está dispuesto delante de la última etapa de condensación (4). A través del circuito de disolvente exterior conducido a través de (6a) y (7a) se efectúa el enriquecimiento con anili-

na libre de la mezcla de condensación acuosa delante de la entrada en la última etapa de condensación, con lo que es posible la obtención de poliaminas con un contenido más elevado en homólogos de mayor nucleidad. La composición de la fase disolvente que abandona el extractor (7a) corresponde a la fase disolvente que abandona el extractor (7) de la forma de ejecución 2. A través del circuito interior conducido a través de (6b) y (7b) se efectúa de nuevo el retorno de los o-isómeros al principio del proceso evitando la etapa de extracción principal I.

La séptima forma de ejecución del procedimiento de la presente invención (véase figura 7) corresponde a una combinación de las formas de ejecución 2 y 4. Aquí se han dispuesto los dos extractores (7a) y (7b) de la etapa de extracción III delante del último reactor de condensación (4), de manera que aquí es posible el retornado preferente de N-(2-aminobencil)-anilina evitando la etapa de extracción principal I hacia el principio del proceso garantizándose simultáneamente un alto grado de protonización en la fase acuosa que abandona el extractor (6a) bajo enriquecimiento simultáneo con anilina de la mezcla de condensación acuosa en el extractor (7a), es decir, delante de la última etapa de condensación, de manera que según la séptima forma de ejecución del procedimiento de la presente invención resulta especialmente posible la obtención de poliaminas con una proporción más elevada en poliaminas de mayor nucleidad y simultáneamente una proporción muy reducida de 2,2'-diaminodifenilmetano.

En la quinta, sexta y séptima forma de ejecución del procedimiento de la presente invención se efectúa en la

etapa de destilación (8) preferentemente sólo una separación de la fase disolvente que abandona el extractor principal (5) en producto de procedimiento y mezcla de anilina-disolvente, que, correspondiendo a las exposiciones efectuadas para la tercera forma de ejecución se emplea, en caso dado, después de ulterior adición de anilina para la extracción en el extractor (5).

En todas las formas de ejecución del procedimiento de la presente invención se encuentra la proporción en volúmen entre fase disolvente y fase acuosa en las etapas de extracción II o bien III entre 10 : 1 y 1 : 5, preferentemente entre 3 : 1 y 1 : 2. El contenido total en amina del disolvente que abandona la etapa de extracción III se encuentra en la primera y en la segunda forma de ejecución del procedimiento de la presente invención o bien en los circuitos conducidos a través de (6a) y (7a) en las formas de ejecución 5, 6 y 7, por lo general, entre 0 y 15, preferentemente entre 0 y 10 % en volúmen. El contenido total en amina de la fase disolvente que abandona la etapa de extracción III en las formas de ejecución 3 y 4 ó bien en los circuitos conducidos a través de (6b) y (7b) en las formas de ejecución 5, 6 y 7, se encuentra, por lo general, entre 15 y 70, preferentemente entre 15 y 30 % en volúmen. Este contenido en amina de la fase disolvente que abandona la etapa de extracción III es una función de la concentración de anilina en el sistema total y de la eficacia de los extractores (6), (7), (6a), (7a), (6b) y (7b). Así resulta, por ejemplo, posible una transición continua desde la forma de ejecución 1 hacia la forma de ejecución 3 ó bien desde la forma de ejecución 2 hacia la forma de ejecución 4 con

proporciones cuantitativas constantes de todos los demás componentes y con condiciones de servicio constantes del sistema simplemente introduciendo en el sistema en un lugar más anilina al que se consume en forma continua por la reacción de condensación de anilina/formaldehído. La transición desde la primera forma de ejecución a la tercera forma de ejecución o bien de la segunda forma de ejecución a la cuarta forma de ejecución del procedimiento de la presente invención se puede efectuar una mayor adición de anilina simplemente hasta que la fase disolvente que abandona la etapa de extracción III presente el contenido deseado en amina en total. La transición de la primera forma de ejecución a la tercera forma de ejecución o bien de la segunda forma de ejecución a la cuarta forma de ejecución es también posible sin modificar la concentración de anilina en el sistema total simplemente reduciendo la eficacia del extractor (6), por ejemplo, mediante elevación de la temperatura de extracción o por reducción del número de etapas de la etapa de extracción (6), con lo que se consigue que la fase acuosa que abandona (6) presente un contenido en anilina más elevado en comparación con las formas de ejecución 1 y 3, de manera que también el contenido de anilina en la entrada a (7) en la fase acuosa es superior al de la primera o tercera forma de ejecución, lo que, a su vez, tiene como consecuencia que la fase disolvente que abandona el extractor (7) esté enriquecida, no sólo con anilina, sino como arriba expuesto, también con otras bases. Una variante preferente de las tercera y cuarta formas de ejecución consiste en que a la fase acuosa, antes de su entrada en el extractor (7) se le agrega anilina libre (desde el recipiente

(1)), para garantizar así el contenido en amina alto deseado en la fase disolvente a la salida del extractor (7).

Esta variante se recomienda especialmente en la realización del procedimiento de la presente invención según las formas de ejecución 3 y 4 bajo realización simultánea del lavado ulterior en el extractor (11). Los circuitos concéntricos de las formas de ejecución 5, 6 y 7 se diferencian esencialmente por su diferente contenido de amina en la fase disolvente a la salida de los extractores (7a) o bien (7b). Este contenido diferente en amina de estos circuitos de disolvente concéntricos se puede alcanzar y mantener, por ejemplo, haciendo menos eficaz la extracción en los extractores (6a) y (6b) (por ejemplo, mayor temperatura y/o menor número de etapas en los extractores) que en los extractores (7a) y (7b).

Las explicaciones efectuadas hasta ahora de las distintas formas de ejecución del procedimiento de la presente invención se limitaba a una explicación de las diferencias esenciales para la invención del procedimiento de la presente invención con respecto a los procedimientos según las publicaciones alemanas DOS 22 38 920, 23 43 658 ó bien 23 56 828. Todas las formas de ejecución del procedimiento de la presente invención tienen en común el principio ya conocido de la condensación de anilina/formaldehído, en caso dado en varias etapas, en presencia de catalizadores acuosos, ácidos - el procedimiento de la presente invención se puede realizar, en principio, también en una condensación con más de dos etapas y en el caso de las formas de ejecución 1, 3 y 5 también en una condensación en una sola etapa -, extracción de la mezcla de condensación

acuosa así obtenida con un disolvente hidrófobo en una etapa de extracción principal I, en caso dado de varias etapas, (en todas las figuras caracterizado como extractor (5)), elaboración destilativa de la fase disolvente así obtenida en una columna de destilación de una o de varias etapas (8) o bien (8a) y (8b) y retornado de la fase acuosa que abandona la etapa de extracción principal a través de la etapa de extracción II al principio del proceso.

En el procedimiento de la presente invención se puede, en principio, emplear, además de anilina, también cualquier otra amina aromática, tal como, por ejemplo, o-toluidina, m-toluidina, N-metilanilina, N-etilanilina, 2,6-dimetilanilina, 2,6-dietilanilina, 2,6-diisopropilamina, 2,4-diaminotolueno. También serían adecuados los ésteres alquílicos del ácido antranílico con 1 - 4 átomos de carbono en el resto alquilo. Al emplear estas aminas se formarían entonces en el procedimiento de la presente invención los condensados de amina/formaldehído totalente análogos a los condensados de anilina/formaldehído.

En el procedimiento de la presente invención se emplean especialmente ácidos hidrosolubles con un valor pKA inferior a 2,5, preferentemente inferior a 1,5. Ejemplos de ellos son ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido trifluoroacético, ácido metansulfónico, ácido trifluormetansulfónico, ácido bencenosulfónico o ácido fosfórico. El catalizador a emplear con preferencia es ácido clorhídrico. Los ácidos mencionados se pueden emplear también en mezcla con sales ácidas o neutras de tales ácidos, tales como, por ejemplo, las correspondientes sales amónicas o las correspondientes sales alcalinas. 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.

5 Disolventes hidrófobos adecuados para el procedimiento de la presente invención pueden ser los disolventes arbitrarios inertes con respecto a los componentes de la reacción, no miscibles con agua, con el punto de ebullición aproximado entre 30 y 250°C, preferentemente entre 80 y 10 200°C. Ejemplos de tales disolventes bien adecuados son clorobenceno, diclorobencenos, benceno, tolueno, xilenos, dicloroetano, cloroformo, tetraclorocarbono y otros. Un disolvente especialmente preferente es o-xileno.

Además de anilina o bien las aminas aromáticas análogas a la anilina dentro del margen de la presente invención, mencionadas como ejemplo más arriba, se emplea 15 en el procedimiento de la presente invención formaldehído como producto de partida, preferentemente en forma de una solución de formalina acuosa.

20 Al principio de la reacción de condensación (entrada en el reactor (3)) se encuentra la proporción molar entre anilina y formaldehído, por lo general, entre 1 : 1 hasta 20 : 1, preferentemente 2 : 1 hasta 8 : 1.

25 La proporción en volumen (anilina + formaldehído) y agua al comienzo de la reacción de condensación (entrada en el reactor (3)) se encuentra, por lo general, entre 2 : 1 y 1 : 10.

30 El grado de protonización al comienzo de la reacción de condensación se encuentra, por lo general, entre un 30 y 100, preferentemente entre 90 y 98 %.

El grado de protonización de la fase acuosa conducida a la etapa de extracción principal I se encuentra, por lo general, entre 40 y 70, preferentemente entre 50 y 60 %.

5 El disolvente hidrófobo empleado en la etapa de extracción principal I presenta preferentemente un contenido de un 10 - 80 % en peso, preferentemente un 40 - 60 % en peso de anilina libre (o bien de la amina empleada en lugar de anilina libre).

10 Preferentemente se ajusta la concentración de aminas libres en la fase acuosa y en la fase orgánica, de manera que la presión de disolución de arilamina libre en la fase acuosa a la entrada a la etapa de extracción I sea igual o poco superior a la presión de disolución de la
15 arilamina en la fase orgánica en el mismo lugar de la etapa de extracción.

La fase orgánica que abandona la etapa de extracción I se separa en forma en sí conocida destilativamente (columnas de destilación (8) o bien (8a) y (8b)) en disolvente, anilina y el deseado condensado de anilina/formaldehído. Aquí es necesaria una separación de la anilina del
20 disolvente hidrófobo sólo en aquellos casos en los cuales mediante un lavado ulterior en el extractor (11) con disolvente puro se desea un aumento del grado de protonización
25 de la fase acuosa. Por lo general, se puede prescindir de una separación de la anilina y disolvente en la etapa de destilación (8), ya que la mezcla anilina/disolvente, como tal, se puede emplear, en caso dado, después de ulterior adición de anilina, en la etapa de extracción principal I.
30

En el procedimiento de la presente invención se presentan, por lo general, las siguientes temperaturas:

5 En la condensación de varias etapas se encuentra la temperatura en el primer reactor entre 0 y 60°C, preferentemente entre 20 y 40°C, y en el último reactor entre 60 y 105°C, preferentemente 80 y 100°C.

La extracción en la etapa de extracción principal I se efectúa generalmente entre 70 y 110°C, preferentemente entre 80 y 100°C.

10 Las temperaturas de los extractores de las etapas de extracción II y III se encuentran, por lo general, entre 20 y 110°C, preferentemente entre 35 y 100°C. En todas las formas de ejecución del procedimiento de la presente invención es ventajoso si el grado de eficacia de los extractores de la etapa de extracción III son iguales o superiores
15 al grado de eficacia de los extractores de la etapa de extracción II. Este grado de eficacia de los extractores es especialmente una función de su forma de construcción (número de los fondos teóricos) y/o de la temperatura, bajo
20 la cual se efectúa la extracción.

El lavado ulterior a efectuar en caso dado en el extractor (11) según las formas de ejecución 3 y 4 se efectúa, por lo general, a 70 - 110°C, preferentemente entre 80 y 100°C.

25 La forma de construcción de los aparatos empleados en el procedimiento de la presente invención, especialmente los reactores de condensación, extractores y columnas de destilación, es de importancia subordinada para la realización del procedimiento de la presente invención. Se
30 pueden emplear los dispositivos usuales en la tecnología

química para reacciones o bien operaciones de separación correspondientes.

5 El lugar, en el cual se agrega en el sistema total la anilina empleada preferentemente como amina de partida es inesencial para la realización del procedimiento de la presente invención. La adición de la anilina no sólo se puede efectuar, como indicado en las figuras, en el principio del proceso o en la etapa de extracción principal I, sino también adicionar a la fase acuosa entre los distintos
10 reactores de condensación o en cualquier otro lugar arbitrario entre la salida del último reactor de condensación y el principio del proceso. Independientemente del lugar de la adición de la anilina se presenta en el procedimiento continuo según la presente invención un equilibrio, cuya posición se puede ajustar especialmente por la cantidad de anilina y formaldehído alimentados, la cantidad del producto de procedimiento extraído del sistema, los caudales cuantitativos en los distintos circuitos de disolvente y por la forma de llevar la temperatura, especialmente en los extractores.
15
20

En la amina como mínimo parcialmente protonizada, presente en la fase acuosa retornada al principio del proceso, no se trata naturalmente exclusivamente de la anilina empleada preferentemente como producto de partida, pues en
25 esta fase acuosa se pueden encontrar, en forma correspondiente a los equilibrios de solución que se ajustan en las distintas extracciones, también además de los 2,2'- y 2,4'-isómeros ya mencionados y además de la N-(2-aminobencil)-anilina ya mencionada también otros condensados de anilina/
30 formaldehído. Como la anilina reacciona, sin embargo, más

rápídamente con el formaldehído que los condensados de anilina/formaldehído con posiciones p ocupadas, pero no más rápidamente que los o-isómeros frecuentemente indeseados con posiciones p libres, no se influencia por esta razón en forma alguna el procedimiento de la presente invención.

En todas las formas de ejecución del procedimiento de la presente invención se efectúa la eliminación del agua introducida especialmente con la solución acuosa de formalina y el agua formada durante la reacción de condensación, preferentemente destilativamente fuera del reactor (4).

Las poliaminas primarias obtenidas según el procedimiento de la presente invención se pueden hacer reaccionar con fosgeno a poliisocianato según los métodos conocidos por el actual estado de la técnica. El procedimiento de la presente invención representa, especialmente debido a su amplio margen de variaciones con respecto a la distribución de los isómeros en el producto aislado y, en especial, debido al gasto en destilación relativamente reducido un esencial enriquecimiento del actual estado de la técnica.

El procedimiento de la presente invención abre, por primera vez, la posibilidad de aislar en la obtención de condensados de anilina/formaldehído como único producto un producto de procedimiento que tenga un contenido en 2,2'- y 2,4'-diaminodifenilmetano inferior al que corresponde al contenido en estos isómeros en el producto de condensación formado directamente. Esto se debe a que el 2,2'- ó bien 2,4'-diaminodifenilmetano formado en la condensación se extrae selectivamente y se recicla en forma continua al principio del proceso, donde con ulterior for-

maldehído sigue reaccionando a condensados de mayor nucleidad, sin que sea previamente elaborado y aislado.

En la realización del procedimiento de la presente invención es fundamentalmente posible elaborar al producto de procedimiento también otras corrientes de disolvente, conteniendo producto de condensación, que la corriente de disolvente que abandona la etapa de extracción I (extractor (5)). En caso de que, por ejemplo, exista interés en aislar un condensado de anilina/formaldehído con un contenido lo más alto posible en 2,2'- y 2,4'-diaminodifenilmetano esto se podría lograr elaborando destilativamente la corriente de disolvente que abandona el extractor (7) en la forma de ejecución 3.

En los ejemplos a continuación se emplea como xileno siempre o-xileno. La eficacia de los extractores de la etapa de extracción III (extractores (7, 7a y 7b) es, en todos los ejemplos, igual o superior a la eficacia de las correspondientes etapas de extracción (6, 6a ó bien 6b) de las etapas de extracción II correspondientes.

Ejemplo 1 (Figura 1)

En una instalación de ensayo de laboratorio accionada en forma continua se introduce en una cascada compuesta de seis calderas provistas de agitador (reactores 3 y 4) en forma continua el caudal cuantitativo (A), compuesto de una solución acuosa, ácido clorhídrico, de arilamina y una solución acuosa al 30 % de formaldehído (B). Los dos caudales cuantitativos tienen la siguiente composición (en g/h):

Caudal cuantitativo (A): 1200 de anilina y
190 de mezcla de poliamina
520 hidrógeno clorado
2300 agua

5

Caudal cuantitativo (B): 77 formaldehido
180 agua

10 La temperatura de la mezcla de reacción asciende al pasar la cascada de calderas (reactor 3 y 4) desde 35°C al punto de ebullición de la mezcla. En la última caldera del reactor (4) se vuelve a disociar el exceso en agua del sistema introducido con la formalina y originado en la condensación separándose por destilación a presión normal una cantidad de agua correspondiente, que está impurificada con metanol, xileno y anilina.

15

La mezcla de reacción que abandona el reactor (4) llega a un sistema de extracción, compuesto de tres columnas de extracción (7), (5) y (6), que es pasada consecutivamente por la solución de reacción acuosa en esta secuencia.

20 En la primera columna de extracción (7) se le alimenta al caudal cuantitativo acuoso una mezcla de anilina-xileno (8,5 kg/h, aproximadamente un 18 % en peso de anilina).

25 La fase acuosa enriquecida con anilina llega finalmente al extractor (5), donde a 90-95°C se extrae el producto de reacción mediante una mezcla de anilina-xileno en proporción en peso de los componentes de 1,1 : 1,0. La cantidad de agente de extracción empleada está con respecto a la fase extraída en proporción en peso de aproximadamente 2 : 1.

La fase de extracto que sale de la columna de extracción (5) se libera por lavado, no representado en la figura 1, con agua y lejía sódica diluida de las huellas de ácido arrastradas. En el aparato de destilación (8) se separa por destilación anilina y xileno en mezcla y el producto de condensación se obtiene como pie de la columna de destilación y se recoge en el recipiente para productos (10).

El destilado de (8) se lleva mediante adición de anilina fresca desde el depósito (1) a la composición anilina : xileno deseada de 1,1 : 1,0 y nuevamente se emplea en (5) para su extracción.

La fase acuosa empobrecida en producto, que abandona (5), llega a una tercera columna de extracción (6), en la que a 90-95°C en un proceso de extracción de varias etapas de la fase xileno empobrecida en anilina (aproximadamente 2-3 % de anilina), que se obtiene del extractor (7), se extrae tanta anilina hasta que la composición aproximada del caudal cuantitativo (A) en la fase acuosa que sale de (6) esté establecida y se retorna al principio del proceso. Antes de volver a reaccionar con formaldehído en el reactor (3) se efectúa un ajuste exacto de la proporción amina-HCl deseada para la reacción mediante adición de reducidas cantidades de anilina desde el depósito (1).

La fase orgánica enriquecida con anilina, que abandona la columna de extracción (6), se retorna y emplea en el extractor (7).

El producto obtenido en el ejemplo de ejecución descrito del procedimiento de la presente invención (aproximadamente 500 g/h) tiene un contenido promedio en diaminodi-

fenilmetanos de un 85 hasta 88 %, de los cuales un 96,5 % corresponden al 4,4'-isómero.

Ejemplo 2 (Figura 2)

5 En una instalación de ensayo de laboratorio accio-
nada en forma continua se introducen en un reactor (3),
compuesto de tres calderas provistas de agitador en forma
continua el caudal cuantitativo (A) compuesto de una solu-
ción acuosa ácido clorhídrica de arilamina y el caudal
10 cuantitativo (B) compuesto de una solución acuosa de forma-
lina, manteniéndose la temperatura en el reactor (3) entre
35 y 40°C. Los dos caudales cuantitativos tienen la siguien-
te composición (en g/h):

Caudal cuantitativo (A): 1200 Anilina y
15 190 mezcla de poliamina
520 hidrógeno clorado
2300 agua
Caudal cuantitativo (B): 77 Formaldehido
180 agua

20 Desde el reactor (3) llega la mezcla de reacción
acuosa a una columna de extracción (7), donde se alimenta
a una mezcla de anilina-xileno (8,5 kg/h, aprox. 18 % en
peso de anilina), que se obtiene del extractor (6), y en el
transcurso de un proceso de extracción de varias etapas
recoge ampliamente la anilina contenida en esta fase orgáni-
ca (aprox. 1,4 kg/h).
25

La fase acuosa enriquecida con anilina, que aban-
dona el extractor (7), se calienta en el reactor (4), asi-
mismo compuesto de tres calderas provistas de agitador, pa-
ra completar la reacción hasta la temperatura de ebullición
30 de la mezcla. Aquí se disocia el exceso en agua del sistema

5 originado por el agua introducida con la formalina y formada durante la condensación de nuevo separándose a presión normal por destilación una cantidad de agua correspondiente que está impurificada con metanol, xileno y anilina. Desde el reactor (4) llega la mezcla de reacción a continuación al extractor (5).

10 La ulterior realización transcurre análogo al procedimiento descrito en el ejemplo 1. El producto obtenido según el ejemplo de ejecución del procedimiento de la invención descrito en el ejemplo 2 (unos 500 g/h) tiene un contenido promedio en diaminodifenilmetanos de un 92-95 %, de los cuales un 94,5 - 95,5 % corresponde al 4,4'-isómero.

Ejemplo 3 (Figura 3)

15 En una instalación de ensayo de laboratorio accionada en forma continua se alimenta en una cascada compuesta de seis calderas provistas de agitador (reactor 3 y reactor 4) en forma continua el caudal cuantitativo (A), compuesto de una solución acuosa ácido clorhídrica de arilamina, y el caudal cuantitativo (B), compuesto de una solución acuosa al 20 30 % de formalina. Los dos caudales cuantitativos tienen la siguiente composición (g/h):

25 Caudal cuantitativo (A): 1150 Anilina y
 250 mezcla de poliamina
 520 de hidrógeno clorado
 2300 agua
Caudal cuantitativo (B): 77 Formaldehido
 180 agua.

La temperatura de la mezcla de reacción asciende al pasar la cascada de calderas (reactor 3 y 4) desde 35°C

5 hasta el punto de ebullición de la mezcla. En la última caldera del reactor (4) se disocia de nuevo el exceso en agua del sistema originado por el agua introducida con la formilina y el agua formada en la condensación, separándose por destilación a presión normal una cantidad de agua correspondiente impurificada con metanol, xileno y anilina.

10 La mezcla de reacción que abandona el reactor (4) se mezcla con 400 g/h de anilina (no dibujado) y llega a un sistema de extracción, compuesto de cuatro columnas de extracción (7), (5), (6) y (11), que son pasados consecutivamente por la solución de reacción acuosa en esta secuencia.

15 En la primera columna de extracción (7) se le alimenta al caudal cuantitativo acuoso una mezcla de anilina-xileno (proporción en volumen entre fase orgánica y fase acuosa aproximadamente 2 : 1), cuyo contenido en amina se encuentra en aproximadamente un 25 - 30 % en peso.

20 La fase acuosa enriquecida con anilina llega a continuación al extractor (5), donde en un 90-95 % mediante una mezcla de anilina-xileno con una proporción en peso de los componentes de 1,1 : 1,0 se intercambia el producto de reacción por anilina y se extrae. El caudal de agente de extracción aquí empleado está con respecto a la fase extraída en una proporción en peso de aproximadamente 1,5 -
25 2 : 1.

30 La fase extracto que sale de la columna de extracción (5) se libera mediante lavado - no mostrado en la figura 3 - con agua y lejía sódica diluída de las huellas de ácido arrastradas. En el aparato de destilación de dos etapas (8a) y (8b) se separa entonces el extracto en xileno, anili-

na y producto de condensación (pié de la columna de destilación). Mientras el xileno retorna directamente al circuito de extracción, se recoge el producto en el recipiente (10) y la anilina se reparte en la vía a través del recipiente (1) junto con la anilina fresca alimentada al sistema entre los distintos lugares de alimentación del procedimiento.

La fase acuosa empobrecida en producto que abandona (5) llega a una tercera columna de extracción (6), en la que a 90-95°C en un proceso de extracción de varias etapas mediante la fase orgánica empobrecida en anilina que se obtiene del extractor (7) (contenido en amina aproximadamente un 15 - 20 %) se extrae anilina hasta ajustarse el equilibrio (aprox. 1 kg/h). A continuación se extrae en el extractor (11) conectado a continuación con xileno puro la anilina que aún queda en la fase acuosa hasta que en la fase acuosa se alcance un grado de protonización y la composición aproximada del caudal cuantitativo (A) en la fase acuosa saliente, que se retorna al principio del proceso.

Antes de la nueva reacción con formaldehído en el reactor (3) se efectúa un ajuste exacto de la proporción amina-catalizador deseada para la reacción mediante adición de reducidas cantidades de anilina desde el depósito (1), de manera que se alcanza de nuevo la composición del caudal cuantitativo (A) arriba indicada.

La fase orgánica enriquecida con anilina, que abandona la columna de extracción (6) se retorna al extractor (7) y se emplea.

El producto obtenido en el ejemplo de ejecución del procedimiento de la presente invención descrito (aproximi-

dona el extractor (7), se calienta en el reactor (4) asimismo compuesto de tres calderas provistas de agitador, para completar la reacción, hasta la temperatura de ebullición de la mezcla. Aquí se disocia de nuevo el exceso de agua del sistema originado por la introducción con la formalina y formada durante la condensación separándose por destilación a presión normal una cantidad de agua correspondiente, que está impurificada con metanol, xileno y anilina. Del reactor (4) llega la mezcla de reacción a continuación al extractor (5).

La ulterior realización transcurre análogo al procedimiento descrito en el ejemplo 3. El producto obtenido en el ejemplo de realización del procedimiento de la presente invención descrito en el ejemplo 4 (aproximadamente 500 g/h) tiene un contenido promedio en diaminodifenilmetanos de un 92 - 95 %, del cual un 94 - 96 % corresponde al 4,4'-isómero.

Ejemplo 5 (Figura 5)

En una instalación de ensayo de laboratorio accionada en forma continua se introducen en una cascada, compuesta de seis calderas provistas de agitador (reactor 3 y 4) en forma continua el caudal cuantitativo (A), compuesta de una solución acuosa ácido clorhídrica de arilamina y el caudal cuantitativo (B), compuesto de una solución acuosa al 30 % de formalina. Los dos caudales cuantitativos tienen la siguiente composición; (en g/h):

Caudal cuantitativo (A): 1165 Anilina y
250 mezcla de poliamina
517 hidrógeno clorado
2290 agua

5 Caudal cuantitativo (B): 77 Formaldehido
180 agua

10 La temperatura de la mezcla de reacción sube al pasar la cascada de calderas (reactor 3 y 4) desde 35°C hasta el punto de ebullición de la mezcla. En la última caldera del reactor (4) se disocia de nuevo el exceso de agua en el sistema originado por la introducción con la formalina y formada durante la condensación separándose por destilación a presión normal una cantidad de agua correspondiente, que está impurificada con metanol, xileno y
15 anilina.

La mezcla de reacción que abandona el reactor (4) llega a un sistema de extracción, compuesto de cinco columnas de extracción (7a), (7b), (5), (6b) y (6a), que son pasadas por la solución de reacción acuosa en esta se-
20 cuencia.

En la primera columna de extracción (7a) se le alimenta al caudal cuantitativo acuoso de (4) una mezcla de anilina-xileno (8,5 kg/h, aproximadamente un 18 % en peso de anilina) desde (6a), con lo que la anilina contenida en
25 esta fase orgánica es recogida en el transcurso de un proceso de extracción de varias etapas prácticamente en su totalidad por la fase acuosa y bajando de esta manera el grado de protonización (= proporción de los equivalentes de amina con respecto a los equivalentes HCl) en la misma a aproximadamente un 70 - 80 %. El xileno empobrecido en anilina
30

(aproximadamente un 2 - 3 % de anilina) se emplea de nuevo en (6a).

5 La fase acuosa de (7a) llega a una segunda columna de extracción (7b), donde de una mezcla de anilina-xileno alimentada desde (6b) (proporción en volúmen entre fase orgánica y fase acuosa aproximadamente 2 : 1, contenido en amina de la fase orgánica aproximadamente un 25 - 30 % en peso) recoge ulterior anilina. Debido al contenido en anilina incrementado en (7a) con respecto a la solución de partida en la fase acuosa quedan en la fase orgánica saliente al final del proceso de extracción de varias etapas en (7b) aproximadamente un 15 - 20 % de amina y aproximadamente un 1 - 2 % de productos de reacción, a los que hay que contar además las reducidas cantidades de productos intermedios (aminobencilanilinas) aún existentes en este lugar. En los productos finales aquí presentes (diaminodifenilmetanos) están los orto-isómeros (2,2'- y 2,4'-diaminodifenilmetanos) fuertemente enriquecidos en comparación con la proporción de isómeros formada durante la reacción.

15 20 La fase acuosa enriquecida con anilina en (7a) y (7b) llega finalmente a la columna de extracción (5). La extracción en (5) y el tratamiento y elaboración del extracto de (5) se efectúa en la forma descrita en los ejemplos 1 y 2.

25 30 La fase acuosa empobrecida en producto, que abandona (5), llega ahora a una cuarta columna de extracción (6b), en la que a 90 - 95°C en un proceso de extracción de varias etapas mediante la mezcla de anilina-xileno que se obtiene de (7b) se le extrae una parte de la anilina hasta ajustarse de nuevo el equilibrio, mientras los productos

de condensación contenidos en la fase orgánica pasan en sentido inverso hasta ajustarse el correspondiente equilibrio a la fase acuosa.

5 En una ulterior quinta columna de extracción (6a) se le extrae a la fase acuosa a 90 - 95°C en varias etapas mediante la fase de xileno empobrecida en anilina, que se obtiene de (7a) tanta anilina, de manera que se alcanza aproximadamente la composición del caudal cuantitativo (A) en la fase acuosa que sale de (6a) y esta última se retorna al principio del proceso, mientras la fase orgánica enriquecida con anilina se emplea de nuevo en (7a).
10

El producto obtenido en el ejemplo de ejecución del procedimiento de la presente invención descrito (aprox. 500 g/h) tiene un contenido promedio en diaminodifenilmetanos de un 84 - 85 %, de los cuales aproximadamente un 98 - 99 % corresponde al 4,4'-isómero.
15

Ejemplo 6 (Figura 6)

En una instalación de laboratorio accionada en forma continua se alimentan en el reactor (3), compuesto de tres calderas provistas de agitador en forma continua el caudal cuantitativo (A), compuesto de una solución acuosa, ácido clorhídrico, de arilamina, y el caudal cuantitativo (B), compuesto de una solución acuosa al 30 % de formalina, manteniéndose la temperatura en el reactor (3) entre 35 - 40°C. Los dos caudales cuantitativos tienen la siguiente composición (en g/h):
20
25

Caudal cuantitativo (A): 1165 Anilina y
250 mezcla de poliamina
517 hidrógeno clorado
30 2290 agua

Caudal cuantitativo (B): 77 Formaldehido

180 agua

5 Desde el reactor (3) llega la mezcla de reacción acuosa a una primera columna de extracción (7a), en la que se le alimenta una mezcla de anilina-xileno, que proviene de (6a) (8,5 kg/h, aprox. un 18 % en peso de anilina). Aquí se recoge en el transcurso de un proceso de extracción de varias etapas la anilina contenida en la fase orgánica prácticamente en su totalidad por la fase acuosa, cuyo grado de protonización (= proporción de los equivalentes amina con relación a los equivalentes HCl) baja de esta manera a 10 aproximadamente un 70 - 80 %. El xileno empobrecido en anilina (aproximadamente un 1 % de anilina) se emplea de nuevo en (6a).

15 La fase acuosa enriquecida con anilina, que abandona el extractor (7a), se calienta en el reactor (4) asimismo compuesto de tres calderas provistas de agitador para completar la reacción hasta la temperatura de ebullición de la mezcla. Aquí se disocia en la última caldera del reactor 20 (4) el exceso de agua del sistema originado por la introducción con la formalina y el agua formada durante la condensación separándose por destilación a presión normal una cantidad de agua correspondiente, que está impurificada con metanol, xileno y anilina.

25 Desde el reactor (4) llega la mezcla de reacción a la columna de extracción (7b), desde la cual la ulterior realización transcurre análogo al procedimiento descrito en el ejemplo 5.

30 El producto obtenido en el ejemplo de ejecución del procedimiento de la presente invención descrito en el

(aproximadamente un 2 - 3 % de anilina) se emplea de nuevo en (6a).

5 La fase acuosa de (7a) llega a una segunda columna de extracción (7b), donde recoge ulterior anilina de una mezcla de anilina-xileno alimentada desde (6b). Debido al contenido en anilina incrementado con respecto a la solución de partida en (7a) de la fase acuosa quedan en la fase orgánica que sale de (7b) al final del proceso de extracción de varias etapas por ajuste de equilibrio aproximadamente un 15 % de aminos, de las cuales aproximadamente 10 un 20 - 30 % se componen de productos de condensación, principalmente aminobencilanilinas, que asimismo por ajuste de equilibrio pasan en sentido contrario desde la solución de condensación acuosa hacia la fase orgánica. También 15 aquí se observa de nuevo un enriquecimiento de los orto-isómeros en la fase orgánica.

La fase acuosa enriquecida con anilina en (7a) y (7b) se calienta en un reactor (4) asimismo compuesto de tres calderas provistas de agitador para completar la reacción hasta que hierva la mezcla. Aquí se disocia en la última 20 caldera del reactor (4) el exceso de agua del sistema originado por el agua introducida con la formalina y el agua formada durante la condensación, separándose por destilación a presión normal una cantidad de agua correspondiente, que está impurificada con metanol, xileno y anilina. 25

Desde el reactor (4) llega la fase acuosa terminada de reaccionar a una columna de extracción (5). La extracción en (5), el tratamiento y elaboración del extracto de (5) y las etapas de procedimiento en (6a) y (6b) se realizan análogo al procedimiento descrito en los ejemplos 5 y 6. 30

El producto obtenido en el ejemplo de ejecución del procedimiento de la invención descrito (aproximadamente 500 g/h) tiene un contenido promedio en diaminodifenilmetanos de un 92 - 95 %, del cual más de un 94 - 96 % corresponde al 4,4'-isómero.

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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas polinucleares, por condensación de anilina con formaldehído en presencia de agua y catalizadores ácidos, donde en una primera etapa de extracción la mezcla de condensación acuosa terminada de reaccionar se extrae con un disolvente hidrófobo, en caso dado bajo adición de anilina, la fase disolvente así obtenida se elabora en forma conocida a poliamina y la fase acuosa se retorna en circuito al principio del proceso, caracterizado porque la fase acuosa, antes de que llegue al principio del proceso, se extrae en uno o varios extractores II independientes con un disolvente hidrófobo conteniendo, en caso dado, anilina y/o condensados de anilina-formaldehído con una mayor proporción de o-isómeros, la fase disolvente así obtenida o bien las fases disolvente así obtenidas, a su vez, se extraen en uno o bien varios extractores III independientes en uno o varios lugares arbitrarios después de la primera etapa de

condensación y delante de la etapa de extracción principal I con una mezcla de condensación acuosa, ácida y la fase disolvente que aquí se obtiene o bien las fases disolvente que aquí se obtienen se retornan al extractor II o bien a los extractores II.

2.- Procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas polinucleares con un contenido reducido en 2,2'- y 2,4'-diaminodifenilmetano por condensación de anilina con formaldehído en presencia de agua y catalizadores ácidos, caracterizado porque de la mezcla de reacción que se forma en la reacción de condensación se extrae el 2,2'- y 2,4'-diaminodifenilmetano selectivamente y se retorna al principio del proceso y la mezcla de reacción empobrecida en los mencionados isómeros por esta extracción selectiva se elabora en forma en sí conocida a poliaminas de la serie difenilmetano.

3.- Procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas polinucleares, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25 JUN. 1976

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GONZÁLEZ FERRÁS Y CAJAL
de la Filial de la Oficina Española

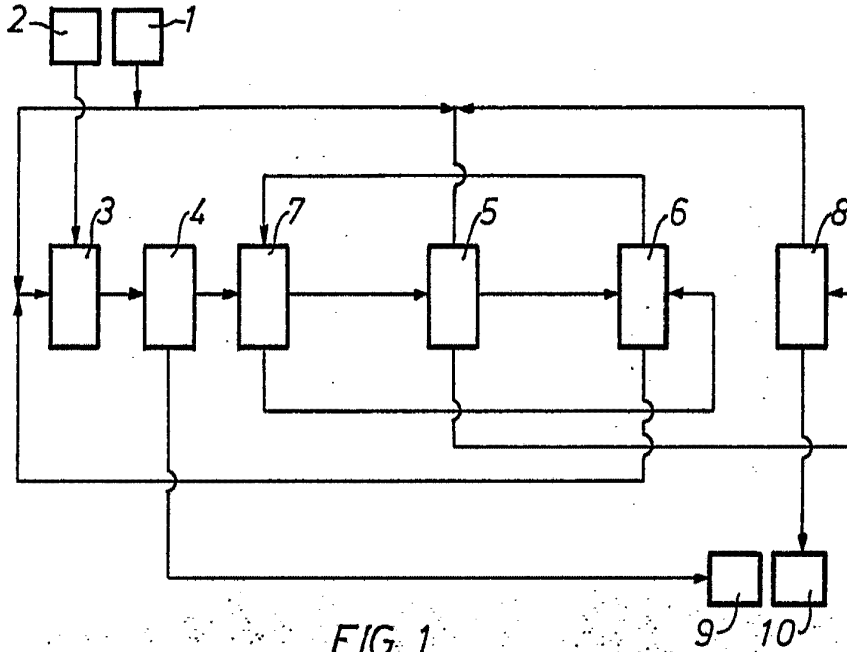


FIG. 1

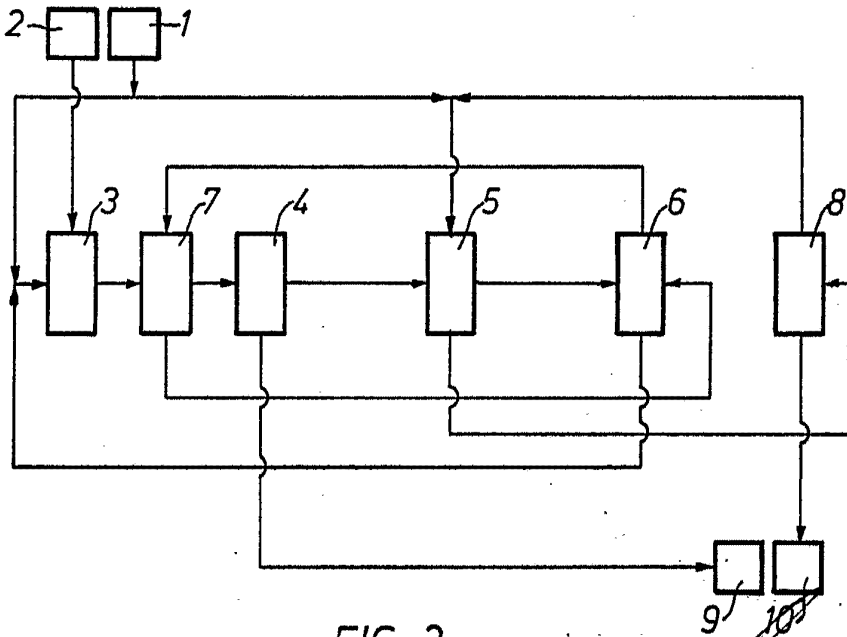


FIG. 2

25 JUN 1976

L. GOMEZ AGUIRRE

[Handwritten signature]

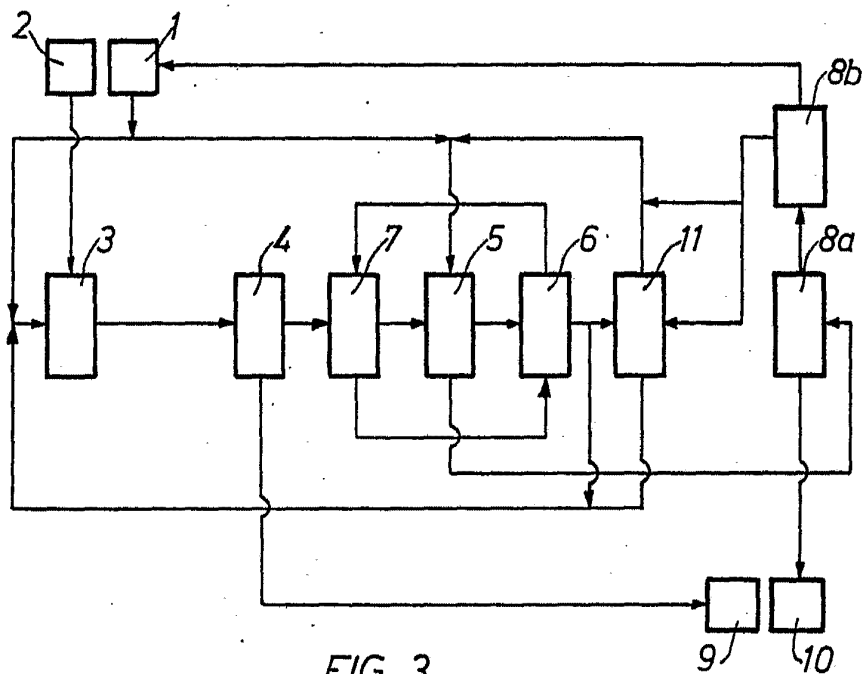


FIG. 3

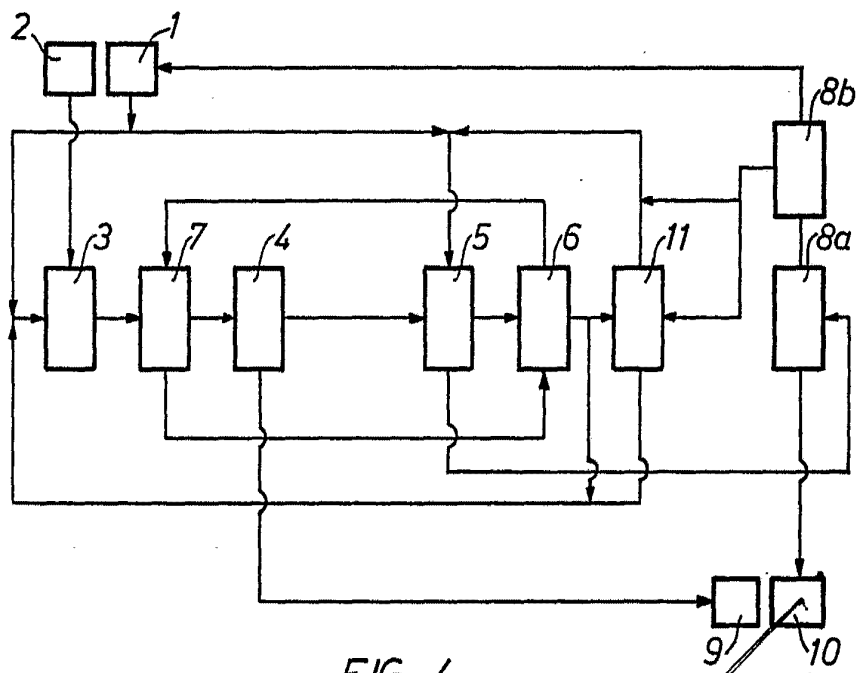


FIG. 4

25 JUN 1976

RECEIVED
G. GOMEZ ACIL
[Signature]

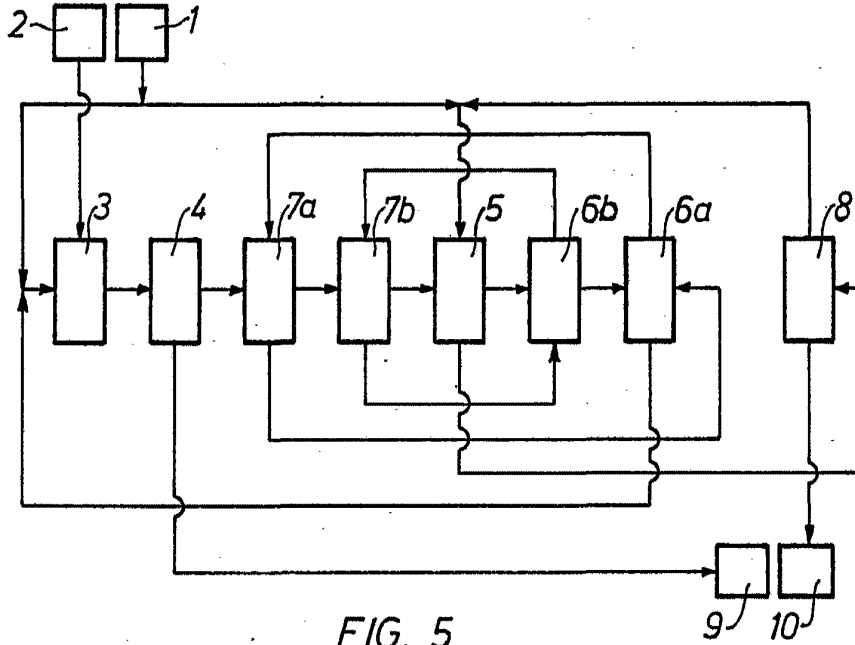


FIG. 5

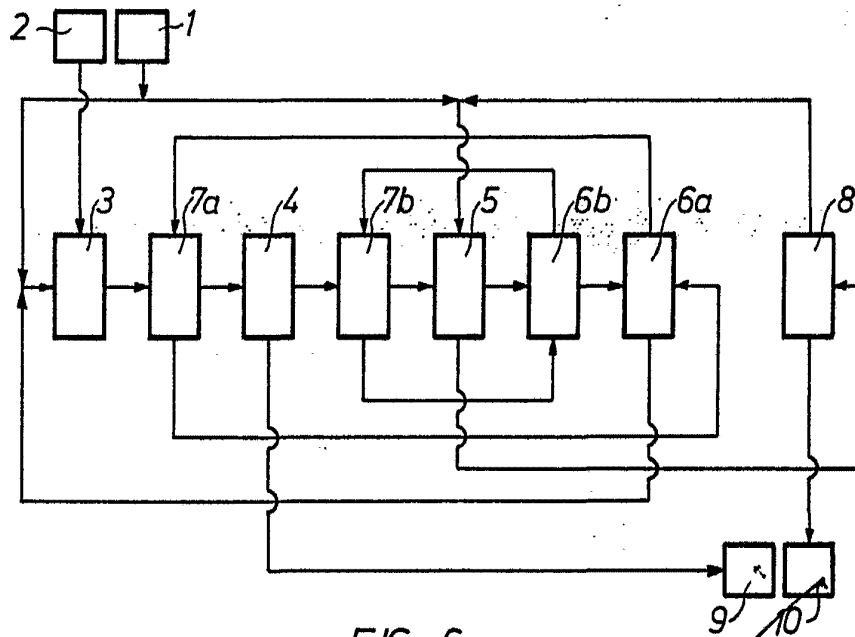


FIG. 6

ESPANA
PATENTE

9) 10)

Madrid 25 JUN 1976

GOMEZ AGUIRRE
Ingenieros Industriales

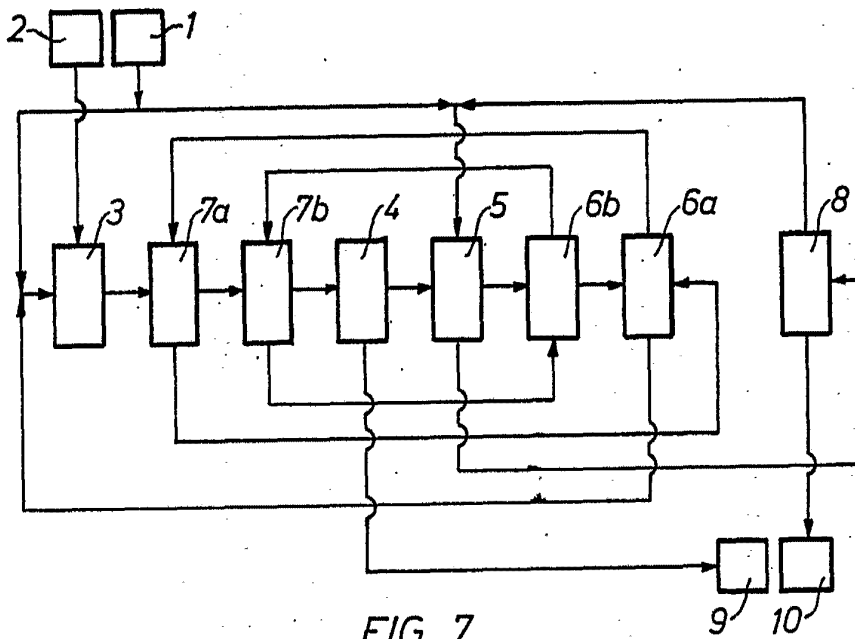


FIG. 7

ESCALA
VARIABLE

Madrid 25 JUN 1958

RODRIGUEZ AGUIRRE

Ingeniero de Camión y Carros