



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A1
	21	449890	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		-8 JUL 1976	

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
21	NUMERO		24-7-75		Estados Unidos
	598.794				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			E08G		

54	TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para la preparaci3n de una mezcla de di(aminofenil) metanos y polimetilen polifenil poliamidas oligom3ricas.	

71	SOLICITANTE (ES)
THE UPJOHN COMPANY. (Sociedad de EE.UU.)	

70	DIRECCION DEL SOLICITANTE
KALAMAZOO, Michigan (EE.UU.) 301 Henrietta Street.	

72	INVENTOR (ES)
Floro Francis FRULLA, Adnan Abdul Rida SAYIGH, Henri ULRICH, Peter John WHITMAN. (Todos de nacionalidad de EE.UU.)	

73	TITULAR (ES)
THE UPJOHN COMPANY	

74	REPRESENTANTE
D. Carlos ROEB UNGEHEUER.	

449690

-2-



3265A

EXTRACTO DE LA ESPECIFICACION

1

Se describe un proceso para la preparación de polimetilen polifenil poliaminas que contienen de 40 a 60 por ciento en peso de diamina y también contienen marcadamente menos poliaminas de peso molecular superior que los productos hasta ahora disponibles. La fos-

5 genación de las poliaminas proporciona la mezcla correspondiente de polimetilen polifenil poliisocianatos de viscosidad marcadamente inferior y color más claro que los productos hasta ahora disponibles y proporcionando espumas polímeras que son substancialmente de color

10 blanco.

10

El proceso consiste en condensar anilina y formaldehido (relación molar 4-10:1) en ausencia de catalizador, separar el agua de la mezcla de amina resultante, poner en contacto los amina de 20° a 60° C con un catalizador sólido (tierra de diatomeas, arcillas, zeolitas) hasta que se completa substancialmente la formación de bencilaminas, destilar la anilina de las bencilaminas resultantes a presión reducida y debajo de 150° C hasta que el contenido de anilina es de 3 a 22 por ciento en peso, y poner en contacto el producto resultante con un catalizador sólido (tierras de diatomeas, arcillas, zeolitas) de 100° a 190° C hasta que se completa la conversión en polimetilen polifenil poliaminas.

15

20

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

1. Campo de Acción de la Invención

25

Esta invención se refiere a la preparación de polimetilen polifenil poliaminas y más particularmente se relaciona con la condensación de anilina y formaldehido en condiciones de catálisis heterogénea.

30



2. Descripción de los Antecedentes en la Materia

1

Se ha descrito ampliamente la preparación de mezclas de polifenil poliaminas enlazadas con metileno conteniendo diaminodifenilmetanos por condensación de anilina y formaldehído en condiciones acuosas en presencia de ácidos minerales, particularmente ácido clorhídrico. Ejemplos de dichos procesos son aquéllos presentados en las Patentes de E.U.A. 2,638,730; 2,950,263; 3,260,751; 3,277,173; 3,297,759; y 3,476,806.

5

10

Dichos procesos, en una forma u otra, se usan ampliamente en el comercio para preparar las poliaminas en cuestión, las cuales se emplean como intermediarios en la preparación de los isocianatos correspondientes, es decir, diisocianatodifenilmetano y mezclas de polimetilén polifenil poliisocianatos. Los isocianatos se emplean en la preparación de una amplia variedad de poliuretanos, poliisocianuratos y otros polímeros (tanto celulares como no celulares) que pueden derivarse de los poliisocianatos.

15

20

Sin embargo, la operación de procesos catalizados con ácido mineral acuoso del tipo antes descrito, necesariamente da lugar a graves problemas de corrosión, implicando requerimientos constantes de reparación y mantenimiento, y aumento de los costos fijos en la operación de las plantas de manufactura en las cuales se utilizan dichos procesos.

25

Se ha dado hasta ahora muy poca atención a la utilización de catalizadores de una naturaleza relativamente no corrosiva. La patente de E.U.A. 3,362,979 describe el uso de catalizadores silíceos a temperaturas elevadas (de preferencia 125 a 300° C). Se hacen reaccionar la anilina y el formaldehído acuoso en presencia del catalizador

30

58 JUL

3265A



-4-

1

a una temperatura en el margen antedicho y el agua (es decir, el agua introducida con el formaldehído, como también el agua de condensación eliminada en la reacción) se elimina de la mezcla de reacción en una base continua. Un procedimiento de este tipo no se presta fácilmente a la operación en una base continua en escala comercial. Además, el contenido de diamina en el producto en muchos casos contiene proporciones excesivamente elevadas del isómero 2,4'.

5

10

La Especificación Británica 1,207,377 describe un proceso muy similar, es decir, hacer reaccionar la amina aromática y formaldehído a temperaturas elevadas con eliminación continua de agua, pero usando un catalizador constituido de un ácido benceno-sulfónico mantenido en un substrato. No se indican detalles de los resultados de la aplicación del proceso a la condensación de anilina y formaldehído, estando dedicados todos los ejemplos a la condensación de ya sea mono o dicloroanilina con formaldehído.

15

20

La Especificación de la Patente Francesa 1,448,359 presenta un proceso similar usando, por ejemplo, una arcilla bentonita con eliminación de agua de una mezcla de anilina y formaldehído mientras la última se refluja en presencia del catalizador arcilla.

25

Nosotros hemos encontrado que los procedimientos anteriores dan lugar a la desactivación rápida del catalizador con la necesidad consecuente de reactivar el catalizador después de cada proceso.

Los procedimientos no se adaptan fácilmente a la operación continua en una escala comercial.

30

Hemos encontrado ahora que la condensación de anilina con



1

formaldehído, y la conversión del producto de condensación inicial de las poliaminas deseadas, puede efectuarse por catálisis heterogénea usando procedimientos mejorados que están libres de los problemas antes expuestos. No solamente los procedimientos que se describen a continuación tienen la ventaja de no producir corrosión, sino que también se ha encontrado que producen resultados inesperados y sumamente útiles.

5

RESUMEN DE LA INVENCION

10

Esta invención consiste de un proceso para la preparación de una mezcla de di(aminofenil)metanos y polimetilen polifenil poliaminas oligoméricas en donde el contenido de diamina está entre los límites de 40 y 60 por ciento en peso, que consiste de las etapas de

15

(a) hacer reaccionar anilina y formaldehído en una proporción entre los márgenes de 4 moles a 10 moles de anilina por mol de formaldehído a una temperatura de 20° C a 60° C aproximadamente y en ausencia de catalizador para formar una mezcla de aminaes;

20

(b) separar el agua de dichos aminaes;

25

(c) poner en contacto los aminaes así obtenidos con un catalizador sólido seleccionado de la clase constituida de tierra de diatomeas, arcillas y zeolitas a una temperatura de 20° C a 55° C aproximadamente hasta que el 80 al 100 por ciento en peso de los aminaes se ha convertido en bencilaminas.

30



1

(d) someter las bencilaminas así obtenidas a la destilación a presión reducida a una temperatura no mayor de 150° C para eliminar la anilina hasta que el contenido de anilina de la fracción no destilada se encuentra entre los márgenes de 3 a 22 por ciento aproximadamente en peso; y

5

(e) poner en contacto dicha fracción no destilada con un catalizador sólido seleccionado de la clase constituida de tierra de diatomeas, arcillas y zeolitas a una temperatura de 100° C a 190° C hasta que se completa la conversión en metilen polifenil poliaminas.

10

La invención también comprende las poliaminas producidas por el proceso anterior y los poliisocianatos derivados por fosgenación de dichas poliaminas.

15

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

En la primera etapa del proceso de la invención se hacen reaccionar anilina y formaldehido en ausencia de ácido o cualquier otro catalizador hasta ahora empleado en la materia. La reacción se conduce substancialmente de acuerdo con el procedimiento descrito por Cohn, Zeitschrift für Ang. Chem., XIV, 1901, 311. Por lo tanto, la anilina y el formaldehido se hacen reaccionar de cualquier manera conveniente, ventajosamente con agitación. La anilina puede agregarse al formaldehido o viceversa. Sin embargo, se prefiere agregar el formaldehido a la anilina. El formaldehido se agrega preferiblemente en la forma de una solución acuosa, es decir, en la forma de la solución

20

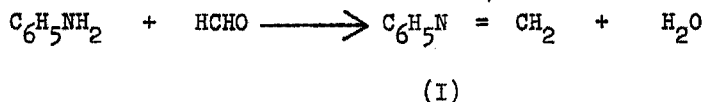
25

30



1 acuosa al 37% que es la forma más comúnmente encontrada en el comercio.
 Sin embargo, si se desea, el formaldehído puede también usarse en una
 de sus formas polímeras, es decir, como paraformaldehído o trioximetil-
 leno. La temperatura a la cual se mezclan los reactivos no es crí-
 5 tica. Por razones de conveniencia, los reactivos se hacen reaccionar
 generalmente a la temperatura ambiente (alrededor de 20 a 25° C), pero
 si se desea, pueden emplearse temperaturas superiores (hasta 60° C) o
 inferiores (hasta 0° C). La reacción es exotérmica pero puede contro-
 larse fácilmente ya sea ajustando apropiadamente la velocidad de agre-
 10 gado del reactivo o aplicando enfriamiento externo si fuera necesario.
 Aunque, como se indicó anteriormente, la temperatura de reacción en
 esta etapa de la reacción no es crítica, es preferible que la tempera-
 tura de la mezcla de reacción no se eleve por encima de alrededor de
 15 60° C.

La reacción que tiene lugar entre la anilina y el formaldehído
 en esta fase de la reacción es más bien compleja, pero la reacción
 más simple que ocurre puede representarse por la siguiente ecuación:



es decir, proporciones equimolares de anilina y formaldehído se con-
 densan con eliminación de una molécula de agua y la formación del
 compuesto (I) el cual ha sido referido en la literatura anterior como
 25 "anhidroformaldehído anilina" (ver Cohn, supra).

Como lo apreciarán los peritos en la materia, el compuesto

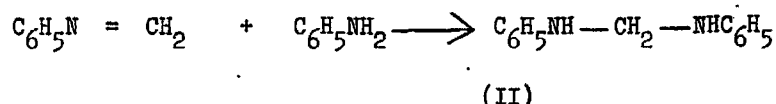
30



1

(I) puede experimentar mayor condensación. Ilustrativamente, puede ocurrir la siguiente reacción implicando una segunda molécula de anilina

5



10

El último compuesto, N,N'-difenilmetilendiamina, es substancialmente el único producto de la condensación anilina-formaldehído cuando la proporción de anilina a formaldehído está dentro de la relación antes definida. Cuando la proporción de anilina a formaldehído es inferior a alrededor de 3:1 se encuentra que el compuesto (II) experimenta mayor condensación con anilina y formaldehído para formar más moléculas complejas. El compuesto (II) y cualquiera de dichos productos de reacción más complejos, se referirán de aquí en adelante en conjunto como "aminales".

15

20

Como se indicó anteriormente, puesto que la proporción molar de anilina a formaldehído es siempre por lo menos de 4:1, el producto de reacción obtenido en el proceso antes descrito, será una mezcla de aminales y exceso de anilina.

25

Se ha encontrado que el uso de proporciones molares más pequeñas de anilina a formaldehído que 4:1, llevan a la formación de cantidades apreciables de subproductos indeseables en el proceso completo de la invención. El principal de dicho subproductos son los derivados N-metilsubstituidos de los productos finales deseados.

30

Mientras que el límite inferior de la proporción molar de



1 anilina a formaldehído empleada en la primera etapa de la reacción
se dicta por el deseo de evitar la producción de subproductos in-
deseables, el límite superior no es crítico y se dicta principalmente
5 por consideraciones económicas. Mientras que cualquiera de las propor-
ciones molares de anilina a formaldehído antes expuestas pueden usarse
en el proceso de la invención, una proporción preferida está dentro de
los márgenes de 5:1 a 7:1 y la proporción más preferida es de alrede-
dor de 6:1.

10 La reacción entre la anilina y el formaldehído en la primera
etapa del proceso de la invención se efectúa muy rápidamente aun a la
temperatura ambiente. El progreso de la reacción puede seguirse por
técnicas analíticas convencionales, por ejemplo, siguiendo la desapari-
ción del formaldehído de la mezcla de reacción. Cuando se observa que
15 la reacción se ha completado, se inicia la etapa siguiente del pro-
ceso de la invención.

20 En la segunda etapa del proceso de la invención, se separa de
la mezcla de reacción el agua de condensación eliminada en la primera
etapa del proceso. Puesto que el agua se separa como una capa visible
en la mezcla de reacción, la separación puede llevarse a cabo simple-
mente sifoneando o decantando la capa orgánica de la capa acuosa.
Sin embargo, en una forma preferida del proceso de la invención, las
últimas trazas de agua se eliminan de la capa orgánica por destila-
ción o técnicas semejantes. En consecuencia, en la forma preferida,
25 es conveniente llevar a cabo la separación de las capas orgánica y
acuosa por destilación simple, evaporación con tubo largo y métodos
semejantes a presión reducida.

30



1

Ventajosamente, la mezcla de aminaes, una vez libre de agua de acuerdo con la forma preferida antes descrita, contiene no más de alrededor de 3.5 por ciento en peso de agua y, preferiblemente, no contiene más de 0.1 por ciento en peso de agua.

5

En la etapa siguiente del proceso de la invención, los aminaes, ya sean desecados de la manera anterior o simplemente separados de la capa acuosa en la etapa previa, se ponen en contacto con un catalizador sólido a una temperatura de 20° C a 60° C aproximadamente hasta que el 80 por ciento al 100 por ciento aproximadamente de dichos aminaes se han convertido en bencilaminas. Los catalizadores sólidos que se emplean en esta etapa del proceso de la invención pueden ser tierras de diatomeas, arcillas o zeolitas.

10

15

Las tierras de diatomeas son una clase bien conocida de materiales silíceos derivados de diatomeas que incluyen kieselguhr, tripolita, diatomita, tierra de infusorios y semejantes.

20

Las arcillas empleadas en el proceso de la invención pueden ser cualquiera de las arcillas empleadas convencionalmente en el arte catalítico. Dichas arcillas incluyen las arcillas naturales y silicatos de aluminio sintéticos y son una clase bien reconocida de materiales. Ejemplos de dichas arcillas son: arcilla attapulgis, caolines y arcillas montmoriloníticas incluyendo tierra de batán, bentonita, montmorilonita y semejantes.

25

Una amplia variedad de dichas arcillas se encuentran disponibles en el comercio. Por ejemplo, las arcillas caolín en varios tamaños de partícula se encuentran disponibles de J-M Huber Corporation,

30

-8 JUN



1

Huber, Georgia y de Air Products and Chemicals, Inc. Las arcillas bentonita en una variedad de tipos se encuentran disponibles de Georgia Kaolin Company o bajo la marca de fábrica Filtrol de Filtrol Corporation, Los Angeles, California. Las arcillas montmorilonita extraídas de las minas de Texas Sur Central se encuentran disponibles bajo la marca de fábrica Impact de The Milwhite Company, Houston, Texas.

5

Las arcillas pueden usarse generalmente en el estado en que se encuentran disponibles en el comercio sin tratamiento posterior. Sin embargo, generalmente es deseable someter las arcillas a un proceso de secado antes de usar. Dicho secado puede efectuarse calentando la arcilla ventajosamente bajo nitrógeno o a presión reducida hasta una temperatura dentro de los márgenes de alrededor de 100 a 500° C para eliminar algo, o la mayor parte del agua ocluida en la arcilla.

10

15

Una arcilla particularmente preferida para usar en el proceso de la invención es la arcilla attapulgis.

20

25

Las zeolitas naturales y sintéticas empleadas como catalizadores en el proceso de la invención, son también una clase bien conocida de materiales. Las zeolitas sintéticas se describen, por ejemplo, en R. W. Grimshaw, The Chemistry and Physics of Clays, Cuarta Edición Revisada, 1971, págs. 168-9, Ernest Benn, Limited, Londres, y en D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, New York. Las zeolitas son alúmino-silicatos hidratados que tienen un retículo espacial cristalino relativamente abierto que puede sintetizarse fácilmente y que puede someterse al intercambio catiónico para producir formas que tienen cationes diferentes.

30



1

Cualquiera de estas zeolitas conocidas en cualquiera de los estados catiónicos distintos puede emplearse en el proceso de la invención. Las zeolitas naturales son alúmino-silicatos de sodio y calcio tales como anocita, chabasita, heulandita, notrolita, estilbita, faujasita y tomsonita; ver, por ejemplo, Enciclopedia de Tecnología Química

5

Vol. 12, pág. 295, 1954, Interscience Publishers Inc., Nueva York, Nueva York. Un grupo particularmente útil de zeolitas para usar en la presente invención es el grupo de zeolitas sintéticas X e Y.

10

Ventajosamente las tierras de diatomeas, arcillas o zeolitas usadas en el proceso de la invención se emplean en forma de polvo.

Por esto último se da a entender que el tamaño de partícula promedio del catalizador sólido es ventajosamente inferior a alrededor de 20 micras (o superior a malla 65). Un número de catalizadores sólidos de la invención se encuentran disponibles en la forma de pastillas de varios tamaños como producto de extrucción y como gránulos irregulares y dichas formas son particularmente útiles para reacciones de flujo continuo que se describirán más adelante.

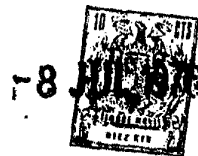
15

20

La cantidad de catalizador sólido empleado en convertir la mezcla de amina en bencilaminas está ventajosamente entre los márgenes de 1 a 10 por ciento aproximadamente en peso en base a la mezcla de amina a ser tratada, aunque si se desea pueden usarse cantidades mayores de catalizador. Preferiblemente la cantidad de catalizador sólido empleado en la conversión está dentro de los márgenes de 4 a 6 por ciento aproximadamente en peso en base a los amina. Sin embargo, debe entenderse claramente que el límite superior de la propor-

25

30



1

ción de catalizador sólido no es crítica en lo relacionado al éxito de la operación del proceso. Los niveles superiores de la proporción antes expuestos se basan solamente en consideraciones económicas.

5

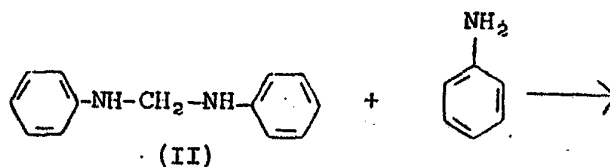
Al llevar a cabo la conversión de los aminaes, la mezcla de aminaes y anilina y el catalizador sólido se ponen en contacto en forma apropiada. Por ejemplo, los dos componentes se mezclan en cualquier orden y se someten al mezclado en un recipiente para tipo loté. Alternativamente, como se expondrá en detalle más adelante, el catalizador sólido se carga en una columna y el aminaal se deja pasar por la columna a cualquier velocidad deseada.

10

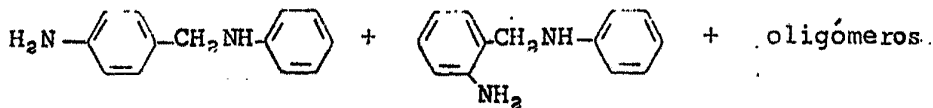
Cualquiera sea el procedimiento adoptado para poner en contacto los aminaes y el catalizador sólido, la mezcla de los dos componentes se mantiene a una temperatura dentro del margen de 20° a alrededor de 60° C hasta que se determine el tiempo en que se convierten de 80 a 100 por ciento aproximadamente de los aminaes originales en las correspondientes bencilaminas. La conversión se representa en el caso de los aminaes más simples, es decir, N,N'-difenilmetilendiamina (II), por el siguiente esquema de reacción:

15

20



25



30



1

Los aminaes más complejos, si estuvieran presentes en la mezcla de aminaes, se reordenan en forma similar para formar las bencilaminas correspondientes.

5

El progreso de la conversión de la mezcla de aminaes y anilina en bencilaminas puede seguirse fácilmente sometiendo alícuotas de la mezcla de reacción a procedimientos analíticos convencionales tales como espectroscopía infrarroja, cromatografía en fase gas líquido, espectroscopía de resonancia magnética nuclear, cromatografía líquida de alta presión y semejantes. Cuando se encuentra que la proporción antes indicada de aminaes se ha convertido en bencilaminas, la fase orgánica del producto de reacción se separa del catalizador sólido, por ejemplo, por filtración, centrifugación y semejantes y se somete a la etapa siguiente del proceso de la invención.

10

15

En esta etapa siguiente del proceso de la invención, se separa parte, pero no todo, el exceso de anilina presente en las bencilaminas obtenidas en la etapa previa. La destilación se lleva a cabo ventajosamente a presión reducida, a temperaturas no mayores de alrededor de 150° C. La proporción de anilina que se separa, o más precisamente, la proporción de anilina que se deja permanecer en la mezcla después de la destilación se relaciona con el control de la proporción de di(aminofenil)metano formado en el producto de reacción final. Por lo tanto, se encuentra que si la cantidad de anilina en las bencilaminas se reduce hasta alrededor del 3 por ciento en peso, la mezcla final de poliaminas contendrá alrededor de 40 por ciento de diamina. En forma similar, si permanecen 6 por ciento, 8 por ciento,

20

25

30



1

10 por ciento, 12 por ciento, 14 por ciento, 16 por ciento y 22 por ciento de anilina en la mezcla de bencilamina, dará lugar a productos poliamina en los cuales el contenido de diamina es de alrededor del 44, 46, 48, 50, 52, 54 y 60 por ciento en peso, respectivamente. En una forma preferida, la cantidad de anilina en las bencilaminas se ajusta de alrededor de 6 por ciento hasta 16 por ciento de la mezcla, con lo cual se obtiene un contenido de diamina en la mezcla de poliamina final de 44 a 54 por ciento aproximadamente en peso.

5

10

El progreso de la separación de anilina de la mezcla de bencilamina puede seguirse examinando alícuotas del producto no destilado por cualquiera de las técnicas analíticas antes mencionadas. Cuando se alcanza el nivel deseado de anilina en la mezcla de bencilamina no destilada, dentro de los límites anteriores, el producto resultante luego se somete a la etapa final del proceso de la invención.

15

20

En esta etapa final, la mezcla de bencilaminas con el contenido de anilina ajustado hasta el nivel deseado, como se describe anteriormente, se pone en contacto de nuevo con un catalizador sólido que puede ser cualquiera de las tierras de diatomeas, arcillas o zeolitas empleadas en la etapa previa de conversión de aminaes secos en bencilaminas. Puede emplearse cualquiera de los procedimientos antes expuestos para poner en contacto las bencilaminas con el catalizador sólido. La proporción de catalizador sólido a bencilaminas es del mismo orden que la empleada en el tratamiento de los aminaes. La proporción mínima es alrededor de 1 por ciento en peso y el límite superior no es crítico; 10 por ciento en peso es un límite

25

30



1

superior económico, pero pueden usarse cantidades mayores sin afectar el resultado del proceso.

5

Las bencilaminas y el catalizador sólido se ponen en contacto y se mantienen a una temperatura dentro de los márgenes de 100° C a 190° C aproximadamente hasta que el examen de una alícuota, por una o más de las técnicas analíticas antes expuestas, muestra que la conversión de bencilaminas en metilen polifenil poliaminas es completa. Debe notarse que se emplea el margen superior de las temperaturas anteriores, por ejemplo, 160° C a 190° C aproximadamente cuando la reacción se conduce en base a lotes. El margen inferior de temperaturas es más apropiado cuando se usan técnicas continuas que se exponen más abajo.

10

15

Cuando se encuentra que la conversión de bencilaminas es completa, la fase orgánica se separa del catalizador sólido por filtración, centrifugación y semejantes, y el exceso de anilina presente en la mezcla de reacción se separa, si se desea, por destilación, ventajosamente a presión reducida.

20

25

Se obtiene de este modo una mezcla de metilen polifenil poliaminas que contiene de 40 a 60 por ciento aproximadamente de di(aminofenil)metano dependiendo de la proporción de anilina en las bencilaminas empleadas en la última etapa. Del di(aminofenil)metano presente en la mezcla de reacción, aproximadamente el 75 por ciento en peso está presente como isómero 4,4', siendo el resto principalmente isómero 2,4' con solamente una cantidad mínima (alrededor de 2 por ciento o menos) del isómero 2,2'. Se encuentra que la porción principal de las metilen polifenil poliaminas de peso molecular superior presentes

30



1 en el producto de reacción es triamina, siendo el componente principal
siguiente la tetramina. Se encuentra que la proporción de materiales
oligoméricos superiores (es decir, de peso molecular superior a las
tetraminas) en el producto es pequeño (menor de unos 5 por ciento).
5 Estos hallazgos indican que la distribución de los distintos componen-
tes en el producto de reacción es marcadamente diferente de aquél en-
contrado en productos similares obtenidos por la condensación ácida de
anilina y formaldehído, hasta ahora conocidos en la materia. La propor-
ción marcadamente baja de oligómeros superiores es responsable de las
10 propiedades nuevas y sumamente útiles de la mezcla correspondiente de
polimetilen polifenil poliisocianatos a la cual la mezcla anterior de
poliaminas puede convertirse por fosgenación usando procedimientos
bien conocidos en la materia.

15 Por lo tanto, los polimetilen polifenil poliisocianatos así
obtenidos se caracterizan por un peso equivalente inferior, del orden
de 128 a 130, que los productos correspondientes conocidos en la mate-
ria. Además, los poliisocianatos son de color claro y tienen visco-
sidad marcadamente inferior, reteniendo su movilidad hasta alrededor
20 de 0° C. Todas estas son diferencias claras en el comportamiento
comparados con los productos anteriores. Más importante, las espumas
polímeras tal como espumas de poliuretano y poliisocianurato, prepara-
das a partir de estos isocianatos son substancialmente de color blanco
25 comparados con el color castaño indeseable comúnmente asociado con
las espumas de poliisocianatos de esta naturaleza de los antecedentes
en la materia.

30



1

El proceso de la invención ha sido descrito hasta ahora principalmente en términos de un procedimiento de tipo lote. Sin embargo, será obvio a los peritos en la materia que el proceso de la invención puede llevarse a cabo fácilmente en una base continua. Por ejemplo,

5

la etapa inicial de mezclado del formaldehído y la anilina se lleva a cabo en un reactor tubular continuo. Los aminaes así obtenidos se separan del agua en una base continua y los aminaes se pasan por un lecho o columna del catalizador sólido. El último se mantiene a una

10

temperatura en la zona antes expuesta para la conversión de los aminaes en bencilaminas y la velocidad de flujo por la columna o lecho se controla de modo que el tiempo de estadía de las bencilaminas en la columna o lecho es aquella requerida para la conversión deseada. El material que sale de la columna o lecho luego se somete a la destilación

15

en un evaporador de película fina o aparato de destilación continua semejante a presión reducida para eliminar la cantidad de anilina (como exceso) necesaria para obtener un residuo de bencilaminas que tiene un contenido de anilina dentro de los márgenes antes expuestos.

20

En la etapa final del proceso de la invención, en base continua, el producto de reacción de la destilación continua se pasa por una segunda columna o lecho de catalizador sólido mantenido a una temperatura dentro de los márgenes antes expuestos, preferiblemente

25

en el margen inferior de dicha zona, para la etapa final del proceso de la invención. El tiempo de estadía del material en la columna o lecho se ajusta de modo que corresponda con el tiempo necesario para convertir las bencilaminas en polimetilen polifenil poliaminas a la

30



1

temperatura de reacción particular empleada.

5

Los siguientes ejemplos describen la manera y proceso de preparar y usar la invención y exponen el mejor modo contemplado por los inventores de llevar a cabo la invención, pero no debe considerarse como límites de la misma.

Ejemplo 1

10

15

20

(a) Se cargó un total de 2,976.7 g (32 mols) de anilina en un matraz de 5 litros provisto con una entrada de nitrógeno, termómetro, agitador, y embudo para agregados. El sistema se enfrió hasta 10° C en un baño de hielo y se mantuvo a dicha temperatura mientras se agregaba continuamente un total de 422.6 g (5.2 mols) de formaldehído acuoso al 37% p/v en un período de 30 minutos. Después de completar el agregado, la mezcla se revolvió durante 1 hora más a 10° C y luego, durante 5 horas más a la temperatura ambiente (alrededor de 20° C). El producto resultante se transfirió a un embudo de decantación y se separó la fase acuosa inferior. Los aminales así obtenidos se secaron (en dos alícuotas de alrededor de 1.5 litros) a 40 - 45° C a una presión de mercurio de 0.1 mm durante alrededor de 1 hora. Se obtuvieron de esto modo un total de 2995 g de aminal seco (contenido de agua = 0.1 por ciento).

25

(b) Una porción (1406 g) del aminal seco así obtenido se mezcló, con agitación, con 140.2 g (10 por ciento en peso) de arcilla attapulgus (Engelhard, secada por calentamiento a 150° C durante 4 horas al vacío) y la mezcla se calentó a 55° C con agitación durante 5.5 horas. Al final del último período, el espectro de resonancia

30



1 magnética nuclear de una alícuota indicó que la conversión de aminales
en bencilaminas estaba completa en alrededor del 99 por ciento. El
producto resultante se filtró y el catalizador se lavó en el filtro
5 con 200 ml de cloruro de metileno. La mezcla del filtrado y los lava-
dos se evaporó a presión reducida para eliminar el cloruro de metileno.
Se obtuvieron de este modo 1395 g de una mezcla de bencilaminas y ex-
ceso de anilina.

10 (c) Una porción (200 g) de la mezcla de bencilaminas y anilina
obtenida en (b) anterior se sometió a la destilación a una presión de
1.5 - 1.7 mm de mercurio durante 1 hora con una temperatura de vapor
de 51 a 53° C y una temperatura del baño de aceite de 100° C hasta que
se recogió un total de 131.2 g de destilado (anilina). El residuo
(68.4 g) se encontró por cromatografía de penetración de gel que con-
15 tenía 12.0 por ciento en peso de anilina.

20 (d) Una mezcla de 60.3 g del producto de reacción bencilamina
obtenido en (c) y 3 g (5 por ciento en peso) de arcilla attapulugus
(Engelhard, secado por calentamiento a 150° C durante 4 horas al vacío)
se calentó a 180° C con agitación durante 40 minutos hasta que el es-
pectro de resonancia magnética nuclear de una alícuota indicó que la con-
versión en metilen polifenil poliaminas era completa. El producto resul-
tante se filtró y el catalizador se lavó en el filtro con 50 ml de clo-
ruro de metileno. La mezcla del filtrado y los lavados se evaporó hasta
25 sequedad para dar 59.9 g de un líquido color ámbar que se encontró
por cromatografía de penetración de gel que contenía 19.1 por ciento
en peso de anilina. La mezcla de poliamina contenía 49.9 por ciento



1

en peso de di(aminofenil)metano y 50.1 por ciento de oligómeros superiores (de los cuales aproximadamente el 95 por ciento eran triaminas y tetraminas). El componente di(aminofenil)metano se encontró por cromatografía en fase de vapor que contenía 75 por ciento en peso del isómero 4,4', 23.1 por ciento en peso del isómero 2,4' y 1.9 por

5

Ejemplo 2

10

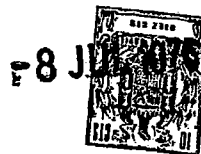
Una segunda porción (200.0 g) de la mezcla de bencilaminas y exceso de anilina, obtenida como se describió en el Ejemplo 1, parte (b), se sometió a la destilación a presión reducida usando exactamente el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, parte (c). La destilación se continuó hasta que se recogieron 135.2 g de anilina. El residuo no destilado (71.4 g) contenía 7.3 por ciento en peso de anilina, siendo el resto bencilaminas. Este residuo luego se calentó con 3 g de arcilla attapulugus (Engelhard, secado por calentamiento a 150° C durante 4 horas al vacío) a 180° C con agitación usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, parte (d). La conversión de bencilaminas en metilen polifenil poliaminas se completó en 40 minutos. La mezcla resultante se filtró y el catalizador sólido se lavó en el filtro con cloruro de metileno (50 ml). La mezcla del filtrado y los lavados se evaporó hasta sequedad para obtener 59.9 g de líquido color ámbar que se encontró que contenía 13.9 por ciento en peso de anilina, siendo el resto metilen polifenil poliaminas de las cuales el 44 por ciento en

15

20

25

30



1

minas y tetraminas. El componente di(aminofenil)metano se encontró por cromatografía en fase de vapor que contenía 75.6 por ciento en peso del isómero 4,4', 21.2 por ciento en peso del isómero 2,4' y 3.2 por ciento del isómero 2,2'.

5

Ejemplo 3

10

Una tercera porción (200.0 g) de la mezcla de bencilaminas y exceso de anilina obtenida como se describió en el ejemplo 1, parte (b), se sometió a la destilación a presión reducida usando exactamente el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, parte (c). La destilación se continuó hasta que se recogieron 129.6 g de anilina. El residuo no destilado (70.3 g) contenía 12.2 por ciento en peso de anilina, siendo el resto bencilaminas. Este residuo luego se calentó con 3 g de arcilla attapulgas (Engelhard secado a 150° C durante 4 horas al vacío) a 180° C con agitación usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, parte (d). La conversión de bencilaminas en metilen polifenil poliaminas se completó en 30 minutos. La mezcla resultante se filtró y el catalizador sólido se lavó en el filtro con cloruro de metileno (50 ml). La mezcla del filtrado y los lavados se evaporó hasta sequedad para obtener 69.8 g de líquido color ámbar el cual se encontró que contenía 20.5 por ciento en peso de anilina, siendo el resto metilen polifenil poliaminas de las cuales el 49.9 por ciento en peso era di(aminofenil)metano y 50.1 por ciento en peso eran oligómeros superiores de los cuales aproximadamente el 95 por ciento consistía de una mezcla de triaminas y tetraminas. El componente di(aminofenil)metano se encontró por cromatografía en fase de

15

20

25

30



1 vapor que contenía 73.2 por ciento en peso del isómero 4,4', 24.6 por
ciento en peso del isómero 2,4' y 2.2 por ciento del isómero 3,3'.

Ejemplo 4

5 Una alícuota de 54.0 g de la mezcla de anilina y metilen
polifenil poliaminas obtenida como se describió en el Ejemplo 1, se fos-
genó sin separar la anilina, usando el siguiente procedimiento.

Se agregó fosgeno gaseoso (250.5 g) en un período de 90 minu-
tos a 500 ml de monoclorobenceno mantenido de 2 a 5° C. La mezcla
resultante se revolvió y se mantuvo de 2 a 5° C mientras se le agregó
10 continuamente la mezcla anterior de amina (59.9 g) en 150 ml de
monoclorobenceno caliente (80° C) en un período de aproximadamente
30 minutos. La suspensión resultante se revolvió durante 0.5 horas
más de 5 a 10° C después de completar el agregado, y luego, durante
15 45 minutos más a la temperatura ambiente. La temperatura de la mezcla
de reacción luego se elevó gradualmente hasta 55 a 60° C en cuyo mo-
mento comenzó la vigorosa descomposición del intermediario cloruro
de carbamilo. Cuando cesó la descomposición, la temperatura de la
mezcla de reacción se elevó hasta aproximadamente 90° C, luego de lo
20 cual se pasó por la mezcla una corriente lenta de fosgeno la cual se
mantuvo mientras la mezcla de reacción se calentó hasta la tempera-
tura de reflujo (130 a 132° C) en un período de 45 minutos. La mezcla
resultante se purgó con nitrógeno durante un período de 1.5 horas y
25 luego se destiló a 50° C y 20 mm de mercurio hasta que el volumen
de la mezcla se redujo en un 25 por ciento. La solución resultante
se filtró para separar una pequeña cantidad (0.54 g) de material

30

-8 JUL 1971



1 insoluble y se quitó del filtrado el monoclorobenceno e isocianato de fe-
nilo restantes a presión reducida con una temperatura final del matraz
de 125° C a 0.5 mm de mercurio. El residuo (53.2 g) fue un líquido
5 castaño claro que tenía un equivalente de isocianato de 129.5. El
polimetilen polifenil poliisocianato así obtenido se encontró por
cromatografía de penetración de gel que contenía 41.1 por ciento en
peso de metilénbis(fenil isocianato) y 58.9 por ciento en peso de
poliisocianatos oligoméricos (principalmente tri y tetraisocianatos).
El metilénbis(fenil isocianato) presente en la mezcla se demostró por
10 cromatografía en capa delgada que contenía 75.5 por ciento en peso
del isómero 4,4', 23.4 por ciento en peso del isómero 2,4' y 1.1 por
ciento en peso del isómero 2,2'.

Ejemplo 5

15 Usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 4, se fosgenó
una porción (55.0 g) de la mezcla de anilina y poliaminas preparadas
como se describió en el Ejemplo 2, para obtener 54.0 g de polimetilen
polifenil poliisocianato como un líquido de libre flujo de color cas-
taño claro con un equivalente de isocianato de 128. El polimetilen
20 polifenil poliisocianato así obtenido se encontró por cromatografía
de penetración de gel que contenía 40.1 por ciento en peso de metilen-
bis(fenil isocianato) y 59.9 por ciento en peso de los poliisociana-
tos oligoméricos (siendo la porción principal de los últimos tri y
25 tetraisocianatos). El metilénbis(fenil isocianato) presente en la mez-
cla se demostró por cromatografía en fase de vapor que contenía
77.0 por ciento en peso del isómero 4,4', 21.7 por ciento en peso



1

del isómero 2,4' y 1.4 por ciento en peso del isómero 2,2'.

Ejemplo 6

5

Usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 4, se fos-
genó una porción (54.0 g) de la mezcla de anilina y poliaminas prepa-
rada como se describió en el Ejemplo 3, para obtener 52.5 g de poli-
metilen polifenil poliisocianato como un líquido móvil de color castaño
claro teniendo un equivalente de isocianato de 128. El polimetilen
polifenil poliisocianato así obtenido se encontró por cromatografía de
penetración de gel que contenía 43.0 por ciento en peso de metilen-
bis(fenil isocianato) y 57.0 por ciento en peso de los poliisocianatos
oligoméricos (siendo la porción principal tri y tetraisocianatos).
Se demostró por cromatografía en fase de vapor que el metilenbis(fenil
isocianato) presente en la mezcla contenía 76.0 por ciento en peso del
isómero 4,4', 22.9 por ciento en peso del isómero 2,4' y 1.0 por
ciento en peso del isómero 2,2'.

10

15

Ejemplo 7

20

Se prepararon espumas de poliuretano rígido en idénticas condi-
ciones a partir de cada uno de los polimetilen polifenil poliisocia-
natos preparados como se describió en los Ejemplos 4 - 6, usando el
siguiente procedimiento:

25

En cada caso, una mezcla de 82.5 g (0.79 equivalente) de
un poliol de peso equivalente 104 (obtenido por condensación Mannich
de nonilfenol, dietanolamina y formaldehído seguido por el agregado
de óxido de propileno), 2.0 g de surfactante organosilicona (DC-193;
Dow Corning) y 27 g de triclorofluorometano se mezcló mecánicamente

30



1

y a la mezcla se agregaron 93 g (0.73 equivalente) del polimetilen polifenil poliisocianato con mezclado mecánico de alta velocidad durante 10 segundos. La mezcla resultante luego se dejó espumar libremente en un vaso de papel. Las espumas resultantes fueron cada una de color blanco y presentaron células uniformes y finas.

5

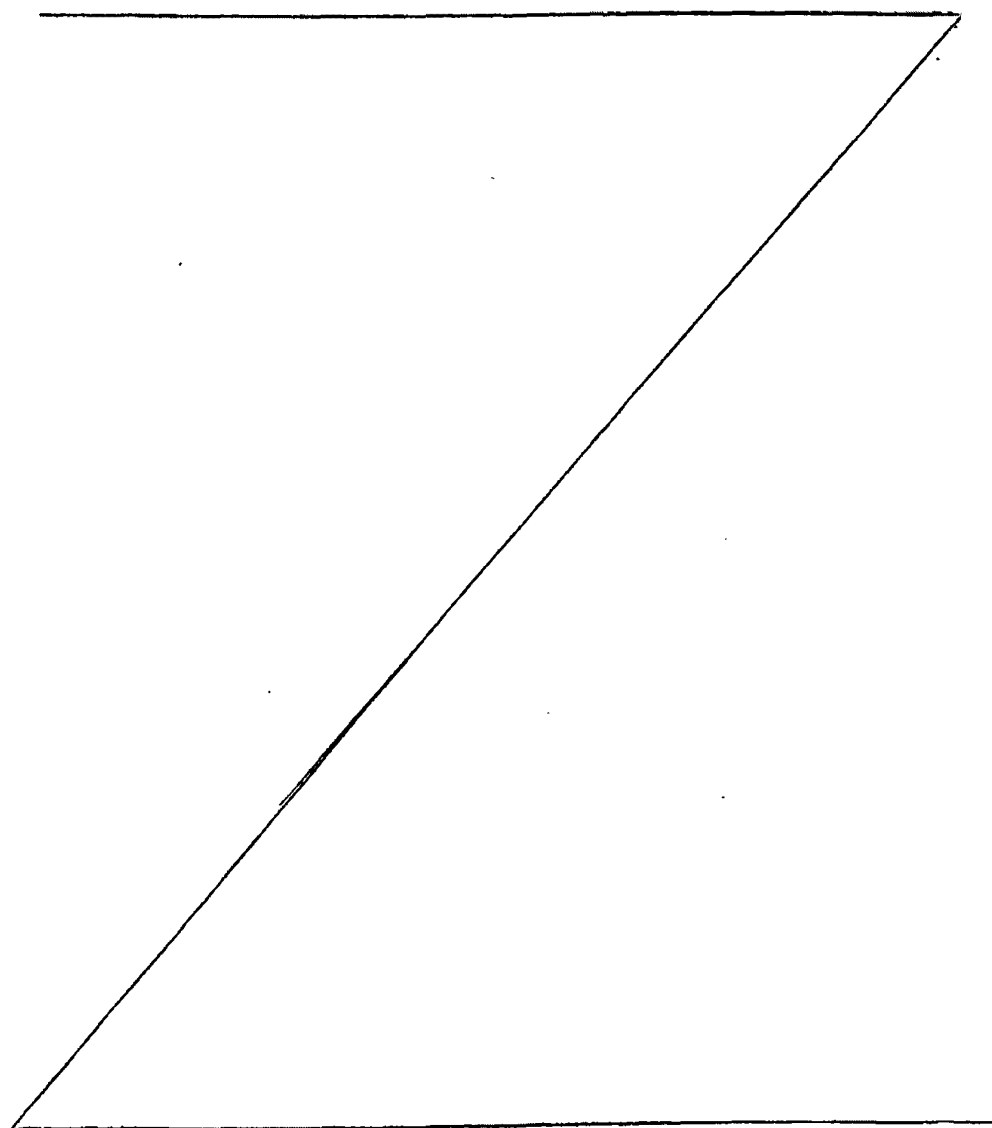
10

15

20

25

30



-8 J

N O T A

5

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

10

1.- Procedimiento para la preparación de una mezcla de di(aminofenil)metanos y polimetilen polifenil poliaminas oligoméricas, en donde el contenido de diamina está dentro de los márgenes de alrededor de 40 a 50 por ciento en peso, caracterizado porque consiste de las etapas de

15

(a) hacer reaccionar anilina y formaldehído en una proporción dentro del margen de 4 moles a 10 moles de anilina por mol de formaldehído a una temperatura de 20° C a 60° C y en ausencia de catalizador para formar una mezcla de aminaes;

20

(b) separar el agua de dichos aminaes;

(c) poner en contacto los aminaes así obtenidos con por lo menos alrededor de 1 por ciento en peso de un catalizador sólido seleccionado de la clase constituida de tierra de diatomeas, arcillas y zeolitas a una temperatura de 20° C a 60° C aproximadamente hasta que el 80 al 100 por ciento en peso de los aminaes se convierte en bencilaminas.

25

30

(d) someter las bencilaminas así obtenidas a la destilación a presión reducida a una temperatura no superior a 150° C para separar la anilina, hasta que el contenido de anilina de la fracción no destilada se encuentre dentro de los márgenes de alrededor de 3 a 22 por ciento en

m/c



1

peso; y

5

(e) poner en contacto dicha fracción no destilada con por lo menos alrededor de 1 por ciento en peso de un catalizador sólido seleccionado de la clase constituida de tierra de diatomeas, arcillas y zeolitas a una temperatura de alrededor de 100° C a 190° C hasta que es completa la conversión en metilen polifenil poliaminas.

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador sólido usado en cada una de las etapas (c) y (e) es arcilla attapulugus.

15

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de agua de los aminales obtenidos en la etapa (b) se reduce hasta menos de unos 3.5 por ciento en peso antes de someter dichos aminales a la etapa (c).

20

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el contenido de agua de los aminales obtenidos en la etapa (b) se reduce hasta menos de alrededor de 0.1 por ciento en peso antes de someter dichos aminales a la etapa (c).

25

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar de anilina a formaldehído está entre los márgenes de alrededor de 5,1 a alrededor de 7:1.

30

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de catalizador sólido a aminales empleado en la etapa (c) está dentro de los márgenes de 1 a 10 por ciento aproximadamente en peso.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de catalizador sólido a

mg



1

fracción no destilada de bencilaminas en la etapa (e) está dentro de los márgenes de 1 a 10 por ciento en peso aproximadamente.

5

8.- "Procedimiento para la preparación de una mezcla de di(aminofenil)metanos y polimetilen polifenil poliamidas oligoméricas".

10

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de veintinueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

18 JUL 1976

15

CARLOS ROEB
P. P.
Fdo.: Pedro Kshmeron

20

25

30

me