



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	454 184	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	15 12 1976		

**PATENTE DE INVENCION**

10) PRIORIDADES:		
11) NUMERO	12) FECHA	13) PAIS
P 25 57 501.3	19.12.75	República Federal Alemana.
14) FECHA DE PUBLICIDAD	15) CLASIFICACION INTERNACIONAL	16) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7C	
17) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMINAS AROMATICAS POLINUCLEARES.		
18) SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
19) INVENTOR (ES)		
Hartmut Knöfel, Günther Ellendt.		
20) TITULAR (ES)		
21) REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento mejorado para la obtención de poliaminas de la serie difenilmetano mediante condensación ácida de aminas aromáticas con formaldehído y ulterior elaboración de la mezcla de condensación, en la que, en comparación con los correspondientes procedimientos del estado de la técnica se logra la ventaja de un gasto en destilación más reducido para la elaboración de la mezcla de reacción con la ventaja de una amplia posibilidad de variación de la composición del producto de procedimiento obtenido en último lugar, en especial con respecto a su contenido en 2,4'-isómeros con un contenido simultáneamente muy reducido de 2,2'-isómeros.

Ya se conocen numerosos procedimientos para la preparación de condensados de arilamina/formaldehído, en particular de condensados de anilina/formaldehído mediante reacción en presencia de catalizadores ácidos acuosos y procesamiento de la mezcla de condensación por destilación después de neutralizar el catalizador y separación de la fase orgánica resultante. Las poliaminas basadas en difenilmetano, obtenibles por este procedimiento, se emplean principalmente como productos de partida para la preparación de poliisocianatos correspondientes.

En la química de los poliuretanos no sólo representan productos de partida especialmente interesantes aquellas mezclas de poliisocianatos de la serie difenilme-

tano, que se caracterizan por un alto contenido en 4,4'-  
diisocianatodifenilmetano y un reducido contenido en o-isó-  
meros, sino para muchos terrenos de aplicación, especial-  
mente cuando se desea una reactividad diferente de los gru-  
5 pos isocianato, un interés especial para las mezclas de  
poliisocianato de la serie difenilmetano con un alto con-  
tenido en 2,4'-diisocianatodifenilmetano. El contenido de  
o-isómeros en las mezclas de poliamina es, en primer lu-  
gar, una función de la fuerza y de la concentración del ca-  
10 talizador ácido empleado. En una reacción como mínimo en  
dos etapas de la condensación de anilina/formaldehido con-  
duce especialmente un grado de protonización bajo (grado de  
protonización = porcentaje de la cantidad total de átomos  
de nitrógeno que están presentes como grupos amónicos) an-  
15 tes de la última etapa de condensación a un contenido más  
alto de o-isómeros en los productos del procedimiento. Lo  
desventajoso es aquí, sin embargo, que en los procedimien-  
tos del estado de la técnica con el aumento frecuentemente  
deseado del contenido de 2,4'-isómeros en los productos de  
20 procedimiento siempre va ligado un aumento indeseado en el  
contenido de 2,2'-isómeros en los productos del procedimien-  
to.

Mediante la presente invención se pone ahora a  
disposición un nuevo procedimiento mejorado para la conden-  
25 sación de arilamina/formaldehido, en el cual el contenido  
en 2,4'-isómeros, especialmente en 2,4'-diaminodifenilmeta-

**POOR  
QUALITY**

no de los productos del procedimiento se puede regular en forma sencilla, y mediante el cual se obtienen siempre productos que se caracterizan por un contenido especialmente reducido en 2,2'-isómeros, especialmente en 2,2'-diaminodifenilmetano.

5

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas polinucleares por condensación de aminas aromáticas con formaldehído en presencia de catalizadores ácidos acuosos en una reacción de condensación de como mínimo dos etapas, neutralización a continuación del catalizador empleado y elaboración en forma en sí conocida de la mezcla de reacción así obtenida, caracterizado porque amina libre se retira de la mezcla de reacción por medio de un disolvente hidrófobo después de la primera etapa de condensación y antes de la etapa de condensación final, en caso dado después de una neutralización parcial del catalizador, pero antes de la neutralización de la cantidad total del catalizador empleado en el procedimiento, y la amina así retirada se retorna a la fase acuosa que contiene el catalizador mediante mezcla de la fase de disolvente que contiene amina resultante con dicha fase que contiene el catalizador antes de la primera etapa de condensación.

10

15

20

Las distintas formas de realización posibles del procedimiento de la presente invención se explican con más detalle a base de las Figuras 1 y 2. En estas Figuras significan:

25

- (1) un depósito para agente alcalizador, preferentemente lejía potásica o sódica acuosa,
- (2) un depósito para la solución acuosa de formalina,
- 5 (3) un depósito para la arilamina de partida, preferentemente anilina,
- (4) un depósito para catalizador ácido acuoso, preferentemente ácido clorhídrico,
- (5) un extractor (Figura 1) o bien un mezclador (Figura 2),
- 10 (6) el primer reactor de condensación,
- (7) un extractor (Figura 1) o bien un separador de fases (Figura 2),
- (8) el último reactor de condensación,
- (9) una etapa de neutralización,
- 15 (10) una etapa de destilación,
- (11) un depósito para las aguas residuales que se obtienen,
- (12) un depósito para el producto del procedimiento.

Los aparatos de las Figuras 1-2 corresponden, con excepción de los extractores o bien mezclador/separador (5) y (7) a los aparatos usuales en el estado de la técnica para la realización de la condensación de arilamina/formaldehído en presencia de catalizadores ácidos en una reacción de condensación de como mínimo dos etapas, neutralización a continuación de la condensación y elaboración destilativa de la fase orgánica, que así se forma. La característica de la presente invención consiste ahora en que en el proce-

dimiento de la presente invención el procedimiento de condensación de como mínimo dos etapas del estado de la técnica, como se describe en principio, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 1 942 459 correspondiente a la patente US 3 476 806 se modifica en el sentido de que a la mezcla de condensación acuosa antes de su entrada en la última etapa de condensación en (7) se extrae amina libre mediante un disolvente hidrófobo y se retorna en (5) a la fase acuosa.

10                   En una primera forma de ejecución del procedimiento de la presente invención (véase Figura 7) representa (7) un extractor, en el cual se le extrae amina al sistema acuoso antes de su entrada en la última etapa de condensación (8), en caso dado después de efectuar una neutralización parcial mediante un disolvente hidrófobo. La fase disolvente que contiene amina así obtenida se extrae en un  
15                   ulterior extractor (5), que se ha dispuesto delante de la primera etapa de condensación, con el catalizador acuoso del depósito (4). El disolvente que abandona el extractor (5) se retorna al extractor (7). Trabajando según esta  
20                   primera forma de ejecución del procedimiento de la presente invención se logran las siguientes ventajas:

1. Por la extracción de arilamina de partida sin reaccionar antes de la última etapa de condensación (etapa de transposición) se reduce el gasto destilativo en la etapa de destilación (10), ya que la arilamina de partida sin reaccio-

25

nar se recicla sin destilación al principio del proceso.

2. Además de la arilamina de partida libre se le extrae al sistema acuoso en el extractor (7) preferentemente N-(2-aminobencil)-anilina. Como, por una parte, el 2,2'-diaminodifenilmetano indeseado solamente se puede formar a través de la etapa intermedia de esta o-aminobencilanilina y, por otra parte, la cantidad de o-aminobencilanilina extraída en (7) (por lo demás bajo condiciones de extracción constantes) se puede ajustar en forma sencilla por el grado de protonización a la entrada en el extractor (7) - la o-aminobencilanilina reciclada reacciona preferentemente con ulterior formaldehído a productos de adición o bien de condensación de mayor molecularidad - permite el procedimiento de la presente invención reducir en forma sencilla el contenido en 2,2'-diaminodifenilmetano de los productos del procedimiento.

Estas ventajas que se logran según la primera forma de ejecución del procedimiento se presentan también al trabajar según la segunda forma de ejecución (véase Figura 2). La segunda forma de realización del procedimiento de la presente invención se diferencia de la primera forma de ejecución únicamente por la circunstancia de que en lugar de los extractores (5) y (7) de la primera forma de ejecución se emplea una combinación de un mezclador (5)/separador (7). Esto significa, en otras palabras, que según la segunda forma de ejecución el disolvente que contiene amina

mezclado en (5) con el ácido clorhídrico acuoso del depósito (4) se mantiene como segunda fase en la mezcla de reacción conducida a través del primer reactor de condensación (6). En el separador de fases (7) se efectúa entonces, en caso dado después de una neutralización parcial del catalizador empleado, una separación de nuevo de las dos fases.

Según una variante especial del procedimiento de la presente invención se somete la fase acuosa, que abandona el extractor o bien el separador (7) a una ulterior neutralización parcial con el agente de alcalinación que proviene del depósito (1), para reducir así más el grado de protonización de la mezcla de reacción antes de entrar en la última etapa de condensación (etapa de transposición). De esta manera se aumenta la proporción de 2,4'-diaminodifenilmetano formado por transposición de N-(4-amino-bencil)-anilina en el producto del procedimiento.

En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear aminas aromáticas arbitrarias. Ejemplos para éstas son anilina, o-toluidina, m-toluidina, N-metil-anilina, N-etilanilina, 2,6-dimetilanilina, 2,6-dietilanilina, 2,6-diisopropilanilina, 2,4-diaminotolueno así como las mezclas arbitrarias compuestas de estas aminas. Arilaminas adecuadas son, por ejemplo, también el éster alquílico del ácido antranílico con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo. Con preferencia se emplea en el procedi-

miento de la presente invención la anilina como arilamina, que a continuación será mencionada como representante de todas las aminas aquí indicadas.

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

10

15 Como disolventes hidrófobos adecuados para el procedimiento de la presente invención entran en consideración los disolventes arbitrarios no miscibles con agua, inertes con respecto a los componentes de reacción, con el punto de ebullición entre 30 y 250°C, preferentemente 80-200°C. Ejemplos de disolventes especialmente bien adecuados son el clorobenceno, los diclorobencenos, el benceno, tolueno, xilenos, el dicloroetano, cloroformo, tetracloro-

20

carbono y similares. Un disolvente preferente es el o-xileno. En la extracción se emplean los disolventes en una proporción en volumen entre mezcla de condensación ácida y disolvente de 10 : 1 hasta 1 : 10, preferentemente en can-

25

tidades correspondientes a 2 : 1 hasta 1 : 3.

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

Como agente de alcalinación sirven compuestos básicos arbitrarios, preferentemente, sin embargo, la lejía potásica o sódica acuosa.

Al principio de la reacción de condensación (entrada al reactor (6)) se encuentra por lo general una proporción molar entre anilina y formaldehído de 1 : 1 hasta 20 : 1, preferentemente 2 : 1 hasta 5 : 1, que en caso dado se puede aumentar más aún entre los reactores (6) y (8) mediante ulterior adición de anilina desde el depósito (3).

La proporción en volúmen (anilina + formaldehído) : (agua) al principio de la reacción de condensación se encuentra por lo general entre 2 : 1 y 25 : 1. Esta proporción, sin embargo, no es esencial para la realización del procedimiento de la presente invención.

En el procedimiento de la presente invención se encuentra el grado de protonización a la entrada en la primera etapa de condensación (6) por lo general entre 10 y 100, preferentemente entre 70 y 100 %. El grado de protonización se puede reducir entre las distintas etapas de condensación (6) y (8) en las formas de realización 1 y 2 en

caso deseado mediante ulterior adición de arilamina de partida desde el depósito (3) o mediante adición de agente de alcalinación desde el depósito (1). Por lo general se encuentra en ambas formas de ejecución del procedimiento de la presente invención el grado de protonización a la entrada en el último reactor (8) entre un 10 y 100 %, preferentemente entre un 20 y 60 %.

De gran importancia para el procedimiento de la presente invención es el grado de protonización a la entrada en el extractor o bien en el separador de fases (7), ya que la cantidad y la clase de la amina libre retornada a (5) depende en primer lugar de este grado de protonización. Por lo general se encuentra el grado de protonización a la entrada de la etapa (7) entre un 40 y 90 % y se ajusta, en caso dado, mediante adición de agente de alcalinación desde el depósito (1).

El disolvente que abandona en la primera forma de ejecución el extractor (5) muestra por lo general un contenido en amina libre de como máximo un 60 %, preferentemente un 10-30 % en peso.

El procedimiento de la presente invención se realiza preferentemente en una transposición de dos etapas (reactores (6) y (8)). En el reactor (6) se efectúa por lo general la formación de productos intermedios simplemente N-sustituídos, cuya transposición al producto final deseado se realiza en el reactor (7).

En el procedimiento de la presente invención se trabaja preferentemente bajo las siguientes temperaturas.

5 La temperatura en el extractor o bien mezclador (5) se mantiene por lo general entre 0 y 60°C, preferentemente entre 20 y 40°C.

La temperatura en el reactor (6) se mantiene por lo general entre 0 y 60°C, preferentemente entre 20 y 40°C.

10 La temperatura en el extractor o bien separador (7) asciende por lo general a 20-100°C, preferentemente 30-60°C.

La temperatura en el reactor (8) se encuentra por lo general en 60-110°C, preferentemente 80-100°C.

15 La fase acuosa que abandona la última etapa de condensación (etapa de transposición) (8) se descompone finalmente también en el procedimiento de la presente invención en forma en sí conocida por neutralización del catalizador y ulterior separación de fases en (9) en aguas residuales que se conducen al depósito de aguas residuales (11) y fase orgánica que se conduce a la etapa de destilación (10). En la etapa de destilación (10) se desarrolla  
20 entonces en forma en sí conocida la separación de la fase orgánica en arilamina de partida sin reaccionar y el producto de procedimiento a almacenar en el depósito (12).

25 La clase de los dispositivos empleados en el procedimiento de la invención no son esenciales para la misma. Se pueden emplear, por ejemplo, los conocidos extractores tubulares, los conocidos extractores, mezcladores y separa

dores de fases de líquidos conocidos en la técnica de los procedimientos químicos.

5 El procedimiento de la presente invención se puede realizar naturalmente también en forma totalmente independiente de los aparatos representados en forma de ejemplo en los dibujos. Esto significa especialmente que todas las etapas del procedimiento (precondensación, reacción de transposición, mezcla, separación de fases o bien extracción) se pueden realizar en una sola o en varias etapas.

10 Ejemplo 1 (Figura 1)

En una instalación de ensayo de laboratorio, accionada en forma continua, se mezclan en un mezclador enfriado de un extractor diseñado como unidad mezcladora-separadora (5) el caudal (A) compuesto de ácido clorhídrico diluido de (4) con el caudal (C) de (7) y en el separador a continuación se separa en una fase orgánica y una fase acuosa.

15 Caudal (A) (en g/h): 437 de hidrógeno clorado  
1850 de agua

20 Caudal (C) (en g/h): 5580 de o-xileno  
1120 de anilina y poliarilaminas

La fase acuosa de (5) llega a un reactor (6), compuesto de 3 calderas provistas de agitador, donde se hace reaccionar con el caudal (B), compuesto de solución de formalina acuosa al 30 % a 35-40°C.

25

Caudal (B) (g/h): 75 de formaldehido  
175 de agua

5 A la solución de condensación que abandona el reactor (6) se le agregan 1150 g/h de anilina, antes de que en la columna de extracción que actúa en varias etapas (7) dispuesta a continuación, sea extraída a 40-50°C por la fase de xileno pobre en amina separada en (5). El extracto se retorna como caudal (C) al mezclador de (5).

10 La fase acuosa que abandona (7) se mezcla con 850 g/h de anilina y la reacción se desarrolla en un segundo reactor (8), asimismo compuesto de 3 calderas provistas de agitador, a la temperatura de ebullición hasta obtener el producto final.

15 La ulterior elaboración de la fase acuosa de (8) por neutralización en (9) con lejía sódica acuosa en exceso desde (1), separación de la solución de sal común y la separación de la fase orgánica resultante de (9) en la etapa de destilación (10) en anilina y producto de condensación, se realiza en la forma usual.

20 El producto obtenido según el procedimiento descrito y recogido en (12) (unos 480 g/h) se caracteriza por un contenido reducido en 2,2'-isómeros (menos de un 0,1 % en peso). El contenido promedio en diaminodifenilmetanos se encuentra en un 92-93 % en peso, de los cuales un 2-3 % corresponde al 2,4'-isómero.

Ejemplo 2 (Figura 2)

En una instalación de laboratorio accionada en forma continua se mezclan en un mezclador refrigerado (5) el caudal (A), compuesto de ácido clorhídrico diluido de (4) y el caudal (C) de (7).

Caudal (A) (g/h): 437 de hidrógeno clorado  
1850 de agua

Caudal (C) (g/h): 5880 de o-xileno  
1120 de anilina y poliarilaminas

Desde el mezclador (5) llega la mezcla bifásica al primer reactor (6), compuesto de 3 calderas provistas de agitador, donde se introduce el caudal (B), compuesto de una solución al 30 % de formalina y la temperatura se mantiene durante la reacción entre 35 y 40°C.

Caudal (B) (g/h): 75 de formaldehido  
175 de agua

A la mezcla de reacción, que abandona el reactor (6), se le agregan 1560 g/h de anilina, antes de que en el ulterior separador (7) a 50-60°C se separe la fase xilénica, que contiene amina y como caudal (C) se recicle a (5).

La fase acuosa que abandona (7) se mezcla consecutivamente con 670 g/h de anilina y 360 g/h de lejía sódica en forma de una solución acuosa. La mezcla así obtenida se hace reaccionar a continuación en un segundo reactor (8), asimismo compuesto de 3 calderas provistas de agitador, a la temperatura de ebullición hasta obtener el producto

final.

5 La ulterior elaboración de la fase acuosa de (8) por neutralización (9) con lejía sódica acuosa en exceso procedente de (1), separación de la solución de sal común y la separación de la fase orgánica de (9) en la etapa de destilación (10) en anilina y producto de procedimiento, se realiza en la forma usual.

10 El producto obtenido en la forma de ejecución del procedimiento de la presente invención descrita como ejemplo y recogido en (12) (unos 480 g/h) se caracteriza por un contenido relativamente alto en 2,4'-diaminodifenilmetano con un contenido simultáneamente muy reducido en 2,2'-diaminodifenilmetano (menos de un 0,1 %). El contenido promedio en diaminodifenilmetanos asciende a un 88-90 %, del cual aproximadamente un 10 % corresponde al 2,4'-isóme-  
15 ro.

20 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

5 1.- Procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas polinucleares por condensación de aminas aromáticas con formaldehído en presencia de catalizadores ácidos acuosos en una reacción de condensación de como mínimo dos etapas, neutralización a continuación del catalizador empleado y elaboración en sí conocida de la mezcla de reacción así obtenida, caracterizado porque a la mezcla de reacción, después de la primera etapa de condensación y delante de la última etapa de condensación, en caso dado después de una neutralización parcial del catalizador empleado, pero, sin embargo, antes de la neutralización de la cantidad total del catalizador empleado, mediante un disolvente hidrófobo se extrae amina libre y mediante mezclado de la fase disolvente conteniendo amina así mezclado delante de la primera etapa de condensación con la fase acuosa que contiene el catalizador, se recicla a ésta.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador ácido presente en la mezcla de reacción se neutraliza parcialmente después del tratamiento de la mezcla de reacción con el disolvente hidrófobo, pero, sin embargo, antes de entrar la mezcla de reacción en la última etapa de condensación, mediante adición de un compuesto de efecto básico.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque la mezcla de la fase disolvente que

5 contiene amina con la fase acuosa que contiene el catalizador se efectúa en un mezclador bajo formación de una mezcla bifásica que, después de la primera, pero, sin embargo, delante de la última etapa de condensación se separa en un separador de fases en una fase acuosa y en la mencionada fase disolvente.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque la reacción de condensación se efectúa en todas las etapas en presencia de disolvente hidrófobo, efectuándose tanto la extracción de la amina libre de la fase acuosa como también la mezcla de la fase disolvente conteniendo amina que así se forma con la fase acuosa mediante un disolvente, que se encuentra en un circuito independiente y con ayuda de extractores.

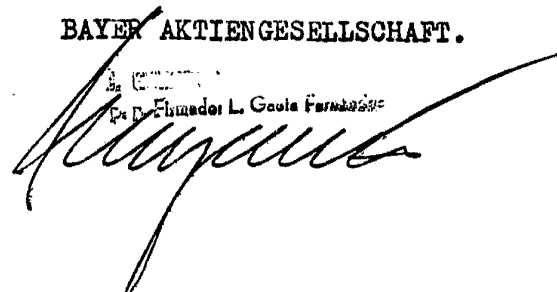
15 5.- Procedimiento para la obtención de poliaminas aromáticas polinucleares, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

20 Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 DIC. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

Dr. E. Schneider L. Gault Farnebo



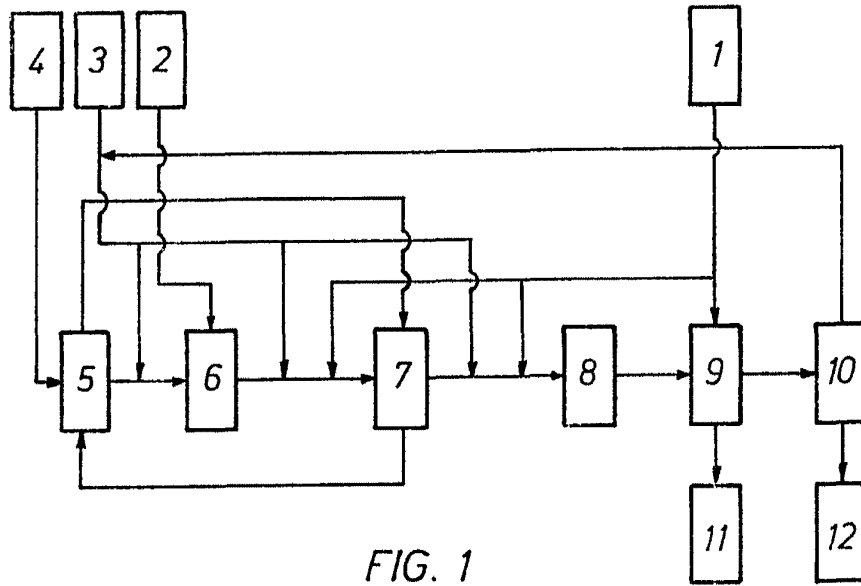


FIG. 1

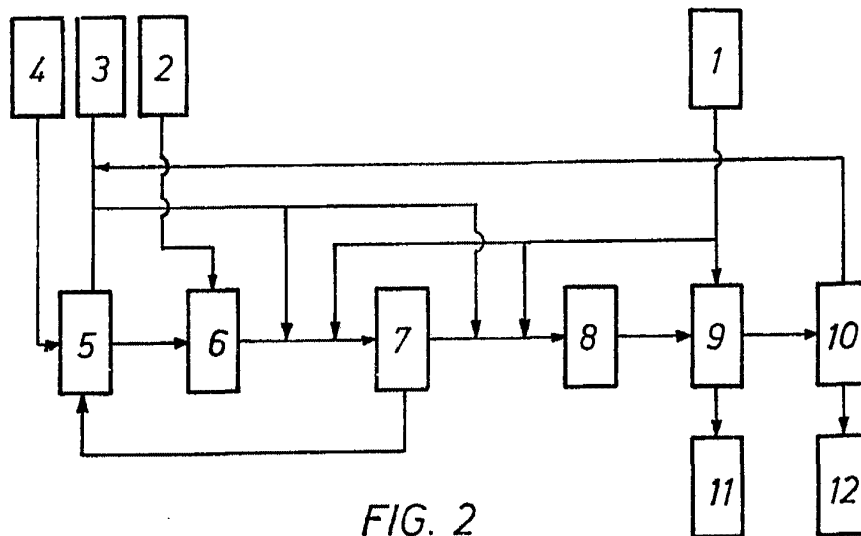


FIG. 2

ESCALA  
VALORADA  
13 DIC. 1976  
Madrid

L. GOMEZ ACEBO Y CAJAL  
D. A. Estimados L. Costa Fournier