



20 JUL. 1978 ES

11	NUMERO	466357	10	A1
21				
22	FECHA DE PRESENTACION	1978		

Concedido el Plazo de acuerdo con los datos que figuran en la presente patente en virtud del contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

50	PRIVILEGIOS:	52	FECHA	53	PAIS
51	NUMERO				
	P 27 03 313.2		27 de enero de 1.977		Alemania.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMINAS ORGANICAS.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Rüdiger Schubart, Kuno Wagner, Karl-Friedrich Zenner.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ ACEBO.

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la disociación hidrolítica de poliisocianatos orgánicos indestilables, especialmente de residuos de destilación, tal y como se obtienen en la elaboración destilativa de poliisocianatos orgánicos.

Los poliisocianatos orgánicos, tal y como se emplean para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano, se obtienen en escala industrial, como es sabido, por fosgenación de las correspondientes poliaminas. De los productos de fosgenación en bruto, que se obtienen en esta reacción de fosgenación, se preparan por lo general por destilación los poliisocianatos puros adecuados para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano. En esta destilación se obtienen cantidades considerables de residuos de destilación que no se pueden aprovechar en una utilización industrial conveniente. Por lo tanto no han faltado ensayos para disociar estos residuos de destilación hidrolíticamente a las poliamidas correspondientes empleadas en la fosgenación como productos de partida, (véase, por ejemplo patente US 3.128.310 ó patente US 3.331.876). Estos procedimientos según el actual estado de la técnica, en los cuales para la hidrólisis bien se emplea agua pura o soluciones acuosas de hidróxidos alcalinos, tienen sin embargo considerables desventajas. Así, por ejemplo, la mala compatibilidad de los residuos de des-

tilación con el agua dificultan una reacción de hidrólisis y disociación de desarrollo rápido y cuantitativo a productos de disociación unitarios. Una desventaja especialmente gravosa, que se aprecia especialmente en los mencionados procedimientos del actual estado de la técnica, consiste en que los residuos de destilación conteniendo productos secundarios polímeros de las más distintas estructuras, frecuentemente presentan un punto de plastificación que conduce a fuertes aglomerados y a la formación de masas compactas con lo cual se dificultan o evitan totalmente los procesos de agitación. La disociación hidrolítica en base heterogénea transcurre entonces con extraordinaria lentitud y conduce además de a averías técnicas, a productos de hidrólisis no unitarios. En todas las reacciones de hidrólisis neutras, alcalinas o también iniciadas en forma ácida hay que añadir como dificultad de los poliisocianatos residuales frecuentemente alquitranosos, empleados, tienen un contenido en NCO entre un 5 hasta 20% por lo que en el período de calentamiento por reacción con agua se forman poliúreas altamente reticuladas, de alto peso molecular, que a su vez por su insolubilidad completa dificultan extraordinariamente las reacciones de disociación, ya que la difusión del agua necesaria para la disociación a las zonas moleculares de los polímeros transcurre en forma extraordinariamente lenta. Así, tanto en la

hidrólisis con lejía sódica o lejía potásica, también bajo presiones más elevadas, como también en la hidrólisis con ácido sulfúrico, se precisan tiempos de reacción extraordinariamente largos obteniéndose las diaminas en que se basan los poliisocianatos en malos rendimientos. También con una hidrólisis durante 30 horas a 130°C se disocian solo proporciones relativamente pequeñas, frecuentemente no superiores a un 30% en peso, a poliaminas. Aquí también es desventajoso que estas proporciones de poliamina se hayan de aislar en forma complicada las cantidades residuales pulverulentas hasta aglomerantes de polímeros no hidrolizados.

Como han demostrado los ensayos efectuados por el propio solicitante se encuentra la razón para esta hidrólisis de desarrollo extraordinariamente lento, entre otros, en que, por ejemplo, en todos los isocianatos residuales, especialmente en los isocianatos residuales de la obtención de toluilendiisocianato, así como también en los isocianatos residuales de la obtención de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y hexametilendiisocianato están contenidos poliisocianatos de alto peso molecular llevando grupos biuret en proporciones de aproximadamente un 30-40% en peso, poliisocianatos de isocianurato y poliisocianurato en proporciones de aproximadamente un 20-30% en peso, policarbodiimidas, así como sus productos de dimerización y

trimerización en proporciones de aproximadamente un 10 hasta 15% en peso, así como otros polímeros cíclicos o lineales, especialmente de las correspondientes diisocianato-carbodiimidias, productos de adición de diisocianatos monómeros con carbodiimidias y poliisocianatos conteniendo grupos poliuretídica. Como estos compuestos polímeros llevan grupos isocianato bien libres o bien ocultos, reaccionan en su tratamiento con agentes de efecto hidrolítico según el actual estado de la técnica muy rápidamente bajo aumento del peso molecular y reacciones de reticulación bajo formación de poliúrea y ésto, especialmente, durante el período de calentamiento en la realización del procedimiento según el actual estado de la técnica.

Esto tiene como consecuencia que en los procedimientos del actual estado de la técnica se forman inmediatamente productos insolubles con una esponjabilidad en agua extremadamente reducida, que son accesibles a una saponificación solo en una reacción de desarrollo muy lento y antieconómica.

Mediante el procedimiento descrito a continuación con más detalle, según la presente invención, se pueden evitar estas desventajas.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de poliaminas orgánicas por descomposición hidrolítica de poliisocianatos indestila-

bles o residuos de destilación, tal y como se obtienen en la elaboración destilativa de poliisocianatos orgánicos, caracterizado porque los poliisocianatos indestilables, o los residuos de destilación, en caso dado después de efectuado un tratamiento con amoníaco bajo transformación de los grupos isocianato presentes en grupos úrea, se hace reaccionar bajo presión a una temperatura de 100-300°C con soluciones acuosas de aminas primarias o secundarias, de amoníaco o de compuestos disociadores de amoníaco bajo las condiciones de reacción.

El procedimiento de la presente invención se puede emplear para

- a) poliisocianatos orgánicos arbitrarios no destilables, tales como, por ejemplo, poliisocianatos orgánicos conteniendo grupos uretano, grupos isocianurato, grupos biuret, grupos alofanato, grupos uretdiona, grupos carbodiimida o grupos uretonimina, y especialmente para
- b) residuos de destilación arbitrarios, tal y como se obtienen en la elaboración destilativa industrial de poliisocianatos orgánicos.

Una aplicación del procedimiento de la presente invención para los poliisocianatos no destilables, mencionados bajo a) sería imaginables, por ejemplo, en el caso de una elaboración deseado de partidas defectuosas

industriales, cuyas propiedades no correspondan a las especificaciones en cada caso.

En los residuos de destilación a emplear preferentemente en el procedimiento de la presente invención se trata de residuos de destilación arbitrarios de la obtención pura por destilación de poliisocianatos orgánicos, especialmente de los residuos de destilación que se obtienen en la elaboración destilativa de diisocianatotolueno industrial en bruto, hexametilendiisocianato, 3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexilisocianato (IPDI), m-xililendiisocianato, diisocianatodifenilmetano o los diisocianatos cicloalifáticos perhidrados correspondientes a los isocianatos aromáticos mencionados. Preferentemente se emplea el procedimiento de la presente invención para los residuos de destilación tal y como se obtienen en la elaboración destilativa de los productos de fosgenación de 2,4- y/o 2,6-diaminotolueno.

Los residuos de destilación a emplear en el procedimiento de la presente invención tienen por lo general aún un contenido en diisocianatos libres, destilativamente ya no expulsables, de hasta un 35, preferentemente un 8 hasta 30% en peso, y un contenido total en NCO de hasta un 30, preferentemente un 10 hasta 25% en peso. Por lo demás se componen los residuos de destilación, en primer lugar, de compuestos de la clase ya mencionada más arri-

ba, como ejemplo que llevan grupos isocianato oligómeros o polímeros conteniendo grupos biuret, grupos úrea, grupos isocianurato, grupos carbodiimida, grupos iminotriazina, grupos uretonimina y/o grupos uretdiona.

Fundamentalmente es posible emplear en el procedimiento de la presente invención aquellos residuos de destilación cuyos grupos isocianato libres, por reacción de agua (húmedad del aire bajo largo almacenamiento), aminas o alcoholes se han transformado total o parcialmente en grupos úrea o uretano.

En la realización del procedimiento de la presente invención se hacen reaccionar los poliisocianatos no destilables, o bien los residuos de destilación a emplear con especial preferencia, bajo presión a una temperatura de 100-300°C, preferentemente 150-250°C, con especial preferencia a 180-220°C, con los agentes de hidrólisis de la presente invención.

Como "agentes de hidrólisis" según la presente invención son adecuados:

1. Las soluciones acuosas de amoníaco o bien las soluciones acuosas de los compuestos disociadores de amoníaco bajo las condiciones de reacción, con un contenido en amoníaco de un 1-60% en peso (en caso dado bajo presión) y preferentemente de un 20 hasta 30% en peso, o bien con un contenido en compuestos disociadores de

amoníaco que corresponda a un contenido en amoníaco de preferentemente un 1 hasta 30, preferentemente un 20-25% en peso. Compuestos disociadores de amoníaco adecuados son, especialmente, dicarbonato amónico, carbonato amónico, carbaminato amónico o úrea. El empleo de los disociadores de amoníaco mencionado más arriba como ejemplo, es frecuentemente ventajoso ya que se encargan de una función facilitadora de la disolución y evitadora de la formación de grumos. Sin embargo tiene preferencia el empleo de las soluciones de amoníaco acuosas, especialmente de las saturadas a temperatura ambiente y a presión normal, con respecto al empleo de los mencionados disociadores de amoníaco.

2. Las soluciones acuosas de aminas hidrosolubles que llevan grupos amino primarios y/o secundarios, que tienen un punto de ebullición considerablemente por debajo del de la diamina empleada en la fosgenación y que por lo tanto se obtiene como producto principal en el procedimiento de la presente invención. Esta diferencia del punto de ebullición es ventajosa para facilitar la obtención pura por destilación de las diaminas que se obtienen como producto principal según la presente invención. Aminas hidrosolubles de esta clase, adecuadas, son, por ejemplo, metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, di-n-propilamina, n-butilamina,

etilendiamina, propilendiamina, aminoetanol y similares. Las aminas mencionadas como ejemplo se emplean por lo general como soluciones acuosas al 1-30%, con preferencia al 10-20% en peso. El empleo de tales soluciones acuosas de aminas es menos preferente en comparación con el empleo de los agentes de hidrólisis mencionados bajo 1.

3. Las soluciones acuosas de diaminas orgánicas que con respecto a su constitución corresponden a la constitución de las poliaminas empleadas en la fosgenación y que por lo tanto se forman como producto principal según la presente invención. Esto significa que, por ejemplo, en la elaboración hidrolítica de residuos de destilación del hexametilendiisocianato se emplearía una solución acuosa de hexametilendiamina. Como estas poliaminas frecuentemente tienen una solubilidad limitada en agua, se recomienda aquí el empleo simultáneo de facilitadores de la disolución, por ejemplo, de acetona o metanol. Las soluciones muestran por lo general un contenido de un 1 hasta 30, preferentemente un 10-20% en peso de poliamina. El empleo de estas soluciones es menos preferente en comparación con el empleo de las soluciones mencionadas bajo 2.

En el procedimiento de la presente invención se emplean, por kg de residuo de destilación, por lo general

1 hasta 10 litros de agente de hidrólisis.

Como los residuos de destilación a emplear en el procedimiento de la presente invención a temperatura más elevada tienden fácilmente a formar conglomerados, se recomienda frecuentemente someter los residuos de destilación a un tratamiento previo con amoníaco para transformar así los grupos NCO en grupos úrea y simultáneamente evitar una ulterior aglomeración o bien formación de grupos de los residuos. Este tratamiento previo se puede realizar, por ejemplo, en forma de una gasificación de los residuos de destilación con gas de amoníaco o con un tratamiento con solución acuosa de amoníaco a temperaturas que se encuentran por debajo del punto de plastificación del residuo de destilación. Un tratamiento previo de estos se recomienda especialmente en el caso de los residuos de destilación del IPDI o del m-xililendiisocianato o del m-xililendiisocianato. Los residuos de destilación de la producción de diisocianato-tolueno, a emplear con especial preferencia en el procedimiento de la presente invención, se pueden saponificar llanamente con el procedimiento de la presente invención, especialmente al emplear soluciones acuosas concentradas de amoníaco y al calentar rápidamente a la temperatura de hidrólisis preferente de 180-220°C, por lo general sin tratamiento previo de éstos, ya que al alcanzar la temperatura de hidró-

lisis la saponificación transcurre tan rápidamente que de la mezcla inicialmente presente del residuo de destilación introducido como material sólido y del agente de hidrólisis se forma muy rápidamente una mezcla líquida, frecuentemente ya a partir de unos 100°C.

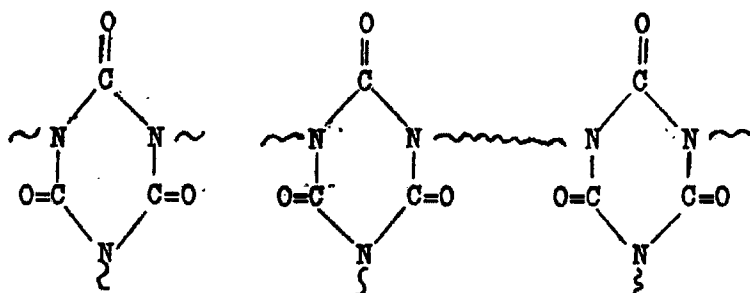
Como se ha demostrado frecuentemente es recomendable emplear simultáneamente en la realización del procedimiento de la presente invención aproximadamente un 3-10% en peso, referido al residuo de destilación, de ξ -caprolactama, ya que este compuesto no solo es un buen facilitador de la disolución, sino también "un agente de linealización" para las partes reticuladas en el residuo de destilación. Además puede ser ventajoso emplear simultáneamente en la realización del procedimiento de la presente invención, catalizadores para la disociación del anillo isocianurato especialmente resistente. Tales catalizadores a emplear, en caso dado, en cantidades de hasta un 10% en peso, referido al residuo de destilación, son, por ejemplo, formiato sódico, acetato potásico, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, dietilentriamina permetilada o tetraetilenpentamina permetilada.

Se ha de considerar como especialmente sorprendente que en la realización del procedimiento de la presente invención se puedan lograr velocidades de hidrólisis

especialmente rapidas pues hubiese sido de esperar que los isocianatos residuales por su reacción casi espontánea con amoniaco o bien aminas alifáticas primarias o bien secundarias, o diaminas, reaccionasen a poliúreas o bien poliuret extraordinariamente estables bajo desarrollo de fuerte reticulación y debido a la total insolubilidad dificultasen extraordinariamente la hidrólisis de los polímeros. Como totalmente sorprendente se ha de evaluar finalmente la circunstancia de que las estructuras de carbodiimida y estructuras de segmento tales como

a) $-N=C=N-$, $-\left[N=C=N-R\right]_x$ y sus polímeros, así como las poliguanidinas o bien poliguanidinas reticuladas que se forman por adición de NH_3 , así como

b) los grupos isocianurato



en medio amínico acuoso se puedan disociar tan fácilmente bajo presión.

En la realización del procedimiento de la presente invención se saponifican hidrolíticamente los segmentos de úrea, biuret, isocianurato, uretdion carbodiimida y guanidina siempre de manera que el átomo de carbono que

enlaza los heteroátomos se elimina como dióxido de carbono.

En la realización del procedimiento de la presente invención se transforma por lo tanto, en el caso de emplear amoníaco, éste en bicarbonato amónico o bien carbonato amónico manteniéndose estas sales en la solución acuosa debido a su buena solubilidad y pudiéndose retirar fácilmente de las di- o poliaminas formadas.

Una variante ventajosa del procedimiento de la presente invención consiste en que las sales amónicas de fácil disociación térmica (disociadores de NH_3) se pueden volver a emplear en forma continúa de nuevo para la hidrólisis de los isocianatos residuales, por lo que en principio con una cantidad previamente dada de amoníaco se pueden disociar siempre en circuito cantidades arbitrarias de isocianatos residuales y sus productos ulteriores.

Con un contenido en oxígeno total de aproximadamente un 16,1% del isocianato residual de isocianato residual de TDI actúan, por ejemplo, en la disociación del isocianato residual con un litro de solución de amoníaco aproximadamente al 25% de unos 6,01 de C=O-equivalentes aproximadamente 14,7 NH_3 -equivalentes a 200°C , es decir, por C=O-equivalente se emplean unos 2,43 NH_3 -equivalentes, que pueden ligar el CO_2 que se forma como carbonato amónico.

En la realización del procedimiento de la presente invención es además sorprendente que de isocianatos re-

residuales de toluilendiisocianato de las más distintas distribuciones de isómeros en forma tan sencilla se puedan aislar α - y β -metilbenzimidazolonas y casi en forma cuantitativa. En los residuos de destilación a emplear preferentemente en el procedimiento de la presente invención de la elaboración destilativa de 2,4- y/o 2,6-diisocianato-tolueno se encuentran estos compuestos frecuentemente en concentraciones considerables. Estos, bajo las condiciones de reacción del procedimiento de la presente invención no se saponifican a diaminotolueno, pero, como son de difícil solubilidad en casi todos los disolventes, se pueden retirar por filtración o, también por extracción empleando lejía sódica, de la mezcla de disociación y elaborar a continuación.

En la realización del procedimiento de la presente invención con isocianatos residuales de la obtención del hexametilendiisocianato se pueden lograr, especialmente cuando estos residuos contienen un 2 hasta 10% en peso de clorohexilisocianato monómero, proporciones de transformación altas del clorohexilisocianato en hexametilendiamina formándose en una reacción secundaria también valiosas poliaminas de la constitución $H_2N-(CH_2)_6-NH-(CH_2)_6-NH_2$ o bien $H_2N-(CH_2)_6-NH-(CH_2)_6-NH-(CH_2)_6-NH_2$

Como ya se ha expuesto son los residuos de destilación a emplear con especial preferencia en el procedimien-

to de la presente invención aquellos que se obtienen en la preparación de los tolulendiisocianatos isómeros después de separar el tolulendiisocianato por destilación. Estos tolulendiisocianatos son, como es sabido, aquellos que contienen una proporción de 2,4-:2,6-isómeros de 80:20, 70:30 o bien 65:35% en peso. Los isocianatos residuales se extraen preferentemente con un contenido en monómeros de 1-metilbenceno 2,4- ó -2,6-diisocianato en un 8 hasta 30% en peso de los dispositivos de destilación y, en caso deseado se escaman o bien molturan. Estos isocianatos residuales tienen, en forma sólida, por lo general un contenido total en NCO de un 15 hasta 24%.

El procedimiento de la presente invención se puede realizar tanto en forma discontinua como también continua. En el primero de los casos se trabaja convenientemente en un autoclave adecuado. Para un modo de trabajo continuo se emplea convenientemente un reactor de tubos adecuados donde la mezcla presente en forma de una suspensión de residuo de destilación y agente de hidrólisis se alimenta en forma continua. Después de la elaboración de la mezcla que abandona el autoclave o bien el reactor de tubos en una fase orgánica conteniendo los productos del procedimiento de la presente invención y una fase acuosa conteniendo el agente de hidrólisis se puede reciclar ésta última al principio del procedimiento. La separación

de la mezcla de reacción monofásica o bifásica que se obtiene en el procedimiento de la presente invención se efectúa en forma en sí conocida, por ejemplo, por cristalización de las poliaminas formadas y su obtención pura por filtración y, en caso dado, ulterior destilación, o por extracción de las poliaminas presentes en la mezcla de reacción con disolventes auxiliares, tales como por ejemplo cloruro metilénico, dicloroetano, clorobenceno o diclorobenceno y obtención pura a continuación de las poliaminas por elaboración destilativa de la fase orgánica obtenida, o también por concentración de la mezcla de reacción acuosa por separación por destilación de agua, en caso dado liberación de las poliaminas orgánicas, en caso dado presentes como sal, por adición de bases fuertes, tales como por ejemplo lejía sódica y ulterior obtención pura por destilación de las poliaminas orgánicas. En principio también es posible alimentar la solución orgánica que se obtiene en el método de extracción, por ejemplo en clorobenceno, directamente sin ulterior elaboración, a una reacción de fosgenación. Independientemente de los métodos mencionados para la elaboración de los productos que se obtienen según el procedimiento de la presente invención se pueden señalar que en la elaboración y obtención pura de las poliaminas que se forman en el procedimiento de la presente invención solo queda un residuo de aproximadamente un 5-15% en peso, refe-

ruido al residuo de destilación empleado. Esto significa que con el procedimiento de la presente invención se abre una posibilidad que permite descomponer un 85-95% en peso de los residuos de destilación que se obtienen en la fabricación industrial de poliisocianatos, en valiosos productos intermedios orgánicos. Se trata por lo tanto en el procedimiento de la presente invención de un verdadero procedimiento de reciclado que ayuda a vencer la falta de materias primas y que, como los residuos de destilación ya no se han de quemar, contribuye a la no contaminación del medio ambiente.

EJEMPLO 1.-

El poliisocianato residual empleado en este ejemplo se obtiene en la fosgenación industrial de 1-metilbenceno-2,4-diamina y 1-metilbenceno-2,6-diamina en proporción de isómeros 80/20. Del producto de destilación se separa por destilación 1-metilbenceno-2,4- y 1-metilbenceno-2,6-diisocianato hasta que el residuo viscoso presente solo un contenido de aproximadamente un 22% de NCO. La fusión obtenida, que solidifica en forma vidriosa, se extrusiona en artesas y la mezcla de diisocianato residual se pulveriza. Tiene un contenido de un 15% en peso de toluilendiisocianatos monómeros. Un 85% en peso se compone de biuret poliisocianatos de alto peso molecular, isocianurato-isocianatos, policarbodiimidas, productos de adición de metil-benzimidaz-

zolona a toluidiisocianatos, así como poliisocianatos de alto peso molecular conteniendo grupos uretdiona, carbodii- mida o bien uretonimina. Contenido en NCO 21,8%.

500 g de material desmenuzado del residuo de des- tilación se agitan en un litro de solución acuosa concentra- da de amoniaco durante 2,5 horas en un autoclave de tres litros de capacidad a 200°C. Se destensa, se enfría, se agita con diclorometano y se filtra. Se obtienen 144,4 g de residuo del punto de fusión 284-289°C. Este residuo se disuelve para su purificación en lejía sódica diluida. Por filtración se separa el material insoluble ~ 10,6 g del punto de fusión > 320°C. Al acidificar la solución de le- jía sódica se obtiene la α - y β -metilbenzimidazolona como mezcla (40% de β y 60% α según RMN 220MH) del punto de fu- sión 284-289°C.

La mezcla de diclorometano y agua/NH₃ obtenida en el primer filtrado se separa y la solución NH₃/agua se extrae bien con diclorometano. Las soluciones de diclorome- tano reunidas se extraen con lejía sódica diluida (de aquí se obtienen nuevamente 6,9 g de α - y β - metilbenzimidazo- lona), a continuación se lava una vez con agua, se seca y evapora: 316 g de amina en bruto, En la destilación en vacío (p.eb.₂₁ 175-185°C) se obtienen 284,4 g de mezcla de 2,4- y 2,6-toluidiamina (punto de fusión 86-91°C). La composición se determinó por cromatografía de gas capilar

en un 13,1% de 2,6- y un 86,9% de 2,4-toluilendiamina (estos valores se confirmaron también por el espectro RMN).

De la destilación de la mezcla de amina quedaron 30 g de un producto oscuro. La cantidad total de residuo asciende por lo tanto, en este caso, a 40,6 g referido al residuo empleado, éste corresponde a un 7% de residuo real.

Al evaporar la solución NH_3 acuosa se obtienen 41 g de sólidos que se componen principalmente de úrea y sales amónicas.

EJEMPLO 2.-

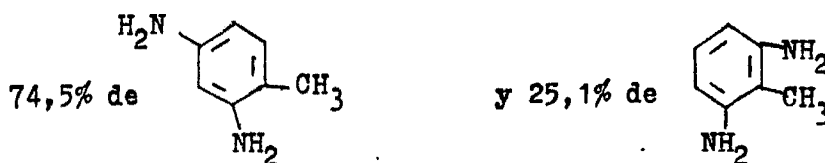
La mezcla de isocianato residual empleada en este ejemplo se obtiene en la fosgenación industrial de 1-metilbenceno-2,4-diamina y 1-metilbenceno-2,6-diamina en proporción de isómeros 65/35% en peso. Los diisocianatos monómeros se destilan en proporción isómera 65/35 en vacío hasta que el residuo viscoso presente solo un contenido de un 23% de NCO, la fusión obtenida, que solidifica en forma vidriosa, se extruye en artesas y la mezcla de isocianato residual se pulveriza. Tiene un contenido de aproximadamente un 12% en peso de toluilendiisocianatos monómeros y se compone esencialmente de biuret poliisocianatos de alto peso molecular, poliisocianatos conteniendo grupos isocianurato y poliisocianatos de alto peso molecular conteniendo grupos uretdiona-carbodiimida o bien uretonimina, de los poliisocianatos de alto peso molecular antes

mencionados.

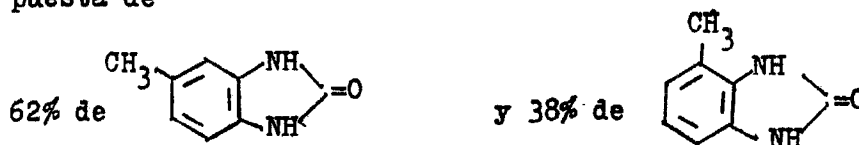
600 g del residuo de destilación se agitaron en un litro de una solución acuosa concentrada de amoniaco durante 2,5 horas a 200°C. La ulterior elaboración se efectuó como en el ejemplo 1:

Resultados:

Rendimiento en tolulendiamina, 364 g, compuesta de



Rendimiento en α - y β -metilbenzimidazolona, 90,33 g, compuesta de



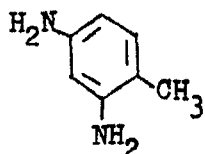
Cantidad total de residuo real 37,2 g, esto es 6% referido al residuo empleado.

EJEMPLO 3.-

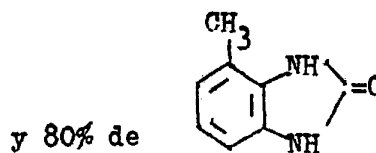
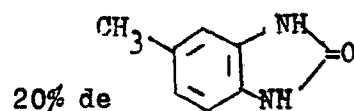
600 g del residuo de destilación que se obtiene en la fabricación de 2,4-tolulendiisocianato y que contiene un 22% en peso de grupos NCO y un 15% en peso de diisocianato libre se agita en un litro de una solución acuosa concentrada de amoniaco durante dos horas a 200°C. La ulterior elaboración se efectuó como en el ejemplo 1.

Resultados:

Rendimiento en 2,4-toluilendiamina: 363,7 g en un 99% de



Rendimiento en α - y β -metilbenzimidazolona: 25,5 g compuesta de



Cantidad total de residuo real: 35,1, es decir 6% referido al residuo empleado.

EJEMPLO 4.-

Como descrito en el ejemplo 1 se hidrolizan 300 g del residuo de destilación allí empleado, utilizando una solución de 240 g de úrea en 400 cc de agua, durante 3 horas a 200°C. Efectuada la elaboración como descrito en el ejemplo 1 se obtienen 127,1 g de diamina destilada. El rendimiento en metilbenzimidazolonas asciende a 58,9 g.

EJEMPLO 5.-

Se procede conforme al ejemplo 4, pero como agente de hidrólisis se emplea la solución de 330 g de carbonato amónico en 400 cc de agua. Se obtienen 141,7 g de diamina y 58,55g de metilbenzimidazolona.

EJEMPLO 6.-

La mezcla de isocianato residual empleada en este ejemplo se obtiene en la destilación del producto de fosgenación de hexametildiamina y representa un líquido negro con un contenido en NCO de un 30,8% en peso.

Variante A:

200 partes en peso de esta mezcla de isocianato residual se gotean primeramente bajo intensa agitación en el transcurso de dos horas a 1200 partes en peso de una solución acuosa aproximadamente al 25% de amoníaco, a 20-25°C y se hace reaccionar a un producto subsiguiente del isocianato residual pulverulento, poseyendo grupos $\text{NH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{NH}-$.

La dispersión acuosa obtenida, que contiene aproximadamente 270 partes en peso de amoníaco libre, se disocia entonces en un autoclave de 3 litros de capacidad durante cuatro horas a 200°C hidrolíticamente a poliaminas. Se deja enfriar el autoclave a temperatura ambiente y después de filtrar el contenido del autoclave se se obtienen solo dos partes en peso de residuos insolubles marrón-negro. El producto de reacción de isocianato residual-NH₂, empleado para la hidrólisis, se ha hidrolizado por lo tanto en un rendimiento de aproximadamente un 99%, referido al residuo de isocianato residual empleado, a poliaminas hidrosolubles. En la solución marrón se encuentran las sales del ácido car-

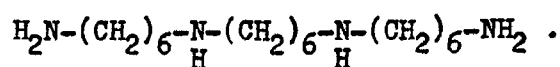
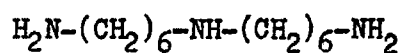
bónico con amoniaco o bien las sales betainosas de la hexametildiamina, de $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ y poliaminas

H

de alto peso molecular (=solución A).

La solución A se concentra en vacío a la trompa de agua con lo que se disocia térmicamente carbonato amónico y bicarbonatos amónicos y se enriquece en el destilado. Las sales betainosas de las poliaminas formadas quedan en el pie de la columna. Después de haber concentrado el producto del pie de la columna de destilación líquido a unas 310 partes en peso se disuelven en ello 200 partes en peso de hidróxido sódico sólido. De esta manera se liga el CO_2 ligado a las betainas como carbonato sódico. Se extrae el agua presente en el residuo de destilación por destilación azeotrópica con 800 partes en volumen de tolueno y a continuación se concentran las poliaminas disueltas en tolueno por destilación en vacío. Se obtiene una mezcla de poliamina ligeramente amarillenta en un rendimiento de 120 partes en peso.

De esta mezcla de poliamina se pueden separar por destilación en vacío 62 partes en peso de hexametildiamina pura. p.eb. $85^\circ\text{C}/13$ Torr. En el residuo quedan 58 partes en peso de mezclas de poliamina amarillo oro que se componen de poliaminas polimerohomólogas de la constitución



Estas poliaminas con grupos NH primarios y secundarios representan valiosos reticuladores para las resinas epoxi y poliisocianatos.

Variante B:

Una cantidad igual de una solución A preparada como arriba descrito se puede emplear sin ulterior elaboración para la hidrólisis a presión de otras 400 partes en peso del producto de reacción aislado, insoluble, de isocianato residual-amoniaco. Aquí se efectúa la hidrólisis por amoniaco, carbonato amónico presente y las sales ácido carbónicas de las poliaminas aisladas bajo la variante A. La elaboración del preparado se efectúa exactamente según la variante A. Para la formación del dióxido de carbono de las sales ácidocarbónicas de las poliaminas se agregan 600 partes en peso de hidróxido sódico sódico. La elaboración, extracción y aislamiento de las poliaminas se efectúa como descrito para la variante A. Rendimiento en hexametilendiamina pura: 182 partes en peso. Rendimiento en mezclas de poliamina polimerohomólogas: 174 partes en peso.

EJEMPLO 7.-

Se procede exactamente como descrito en el ejemplo 6, Variante A, pero el amoniaco se sustituye a) por 16 moles de metilamina,

b) por 16 moles de etilamina.

La hidrólisis, extracción y aislamiento de las poliaminas se efectúa exactamente como en el ejemplo 6,

Variante A.

a') Rendimiento en hexametildiamina: 59 partes en peso

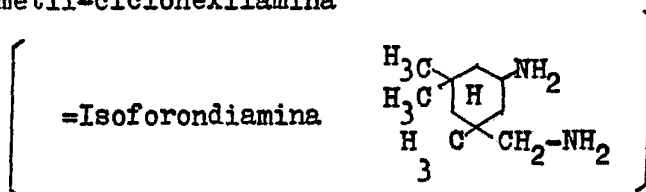
Rendimiento en poliaminas polimerohomólogas: 57 partes en peso.

b') Rendimiento en hexametildiamina: 60 partes en peso,

Rendimiento en poliaminas polimerohomólogas: 59 partes en peso.

EJEMPLO 8.-

Se procede exactamente como descrito en el ejemplo 6, Variante A, como se emplean, sin embargo, 200 partes en peso de un isocianato residual líquido marrón-negro que se obtiene en la fosgenación industrial de 3,3,5-trimetil-5-amino-metil-ciclohexilamina



en isocianato residual tiene un contenido en NCO de un 18,2%. La disociación hidrolítica de éste isocianato residual, después de efectuada la reacción de los grupos NCO con amoníaco, así como elaboración y aislamiento de las

poliaminas, se efectua según el ejemplo 6, Variante A. Los residuos negros insolubles después de efectuada la filtración ascienden solamente a 6 partes en peso, es decir que se hidrolizan aproximadamente un 97% en peso, de isocianato residual.

Rendimiento en 3,3,5-trimetil-5-amino-metil-ciclohexilamina (=isoforondiamina): 71 partes en peso, p.eb. 99°C/0,3 Torr

Rendimiento en poliaminas no destilables, de alto peso molecular, de forma mielosa: 76 partes en peso.

EJEMPLO 9.-

De un biuret poliisocianato de alto peso molecular, industrialmente de poco valor, que se obtuvo de hexametilendiisocianato y terc.butanol en proporción molar 8:1 y que debido a un almacenamiento indebido por ulterior reacción de los grupos NCO con humedad del aire se había transformado en un biuret poliisocianato de alto peso molecular con una viscosidad de 150.000 cP/40°C, se hacen reaccionar 200 partes en peso exactamente como según el ejemplo 6, Variante A, con amoníaco y a continuación se hidroliza bajo presión. Partes insolubles después de la filtración: 1,8 partes en peso, es decir la hidrólisis del biuret poliisocianato empleado se realiza en aproximadamente un 99%.

La elaboración, extracción y aislamiento de la hexametilendiamina y de las poliaminas polimerohomólogas

forman sales betaínicas fácilmente solubles, y se seca. Rendimiento: 145 partes en peso. Por cristalización fraccionada en poco benceno se pueden aislar 19 partes en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano. p.f: 93°C. 126 partes en peso del rendimiento arriba mencionado se compone de mezclas de isómeros y poliaminas aromáticas de varios núcleos enlazadas por metileno.

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 orgánicas por descomposición hidrolítica de poliisocianatos no destilables o residuos de destilación, tal y como se obtienen en la elaboración destilativa de poliisocianatos orgánicos, caracterizado porque los poliisocianatos no destilables o los residuos de destilación, en caso dado después de efectuar un tratamiento previo con amoniaco bajo transformación de los grupos isocianato presentes en grupos urea, se
10 hacen reaccionar bajo presión a una temperatura de 100-300°C con soluciones acuosas de aminas primarias y secundarias, de amoniaco o de compuestos disociadores de amoniaco bajo las condiciones de reacción.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectua en presencia de hasta un 10% en peso, referido al poliisocianato no destilable o bien al residio de destilación, de -caprolactama.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque la reacción se efectua en presencia de catalizadores aceleradores de la disociación de anillos isocianurato.

4.- Procedimiento para la obtención de poliaminas orgánicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

107

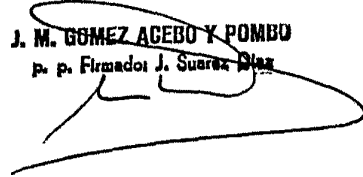
Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

26 ENE 1978

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz



107