

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

20 SET. 1978

10 ES

11

NUMERO

21

FECHA DE PRESENTACION

3 MAR. 1978

10 AT



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 09 489.9	4 de marzo de 1.977	Alemania.
43 FECHA DE PUBLICIDAD	34 CLASIFICACION INTERNACIONAL	35 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04C	
36 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIARILAMINAS.		
37 SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
38 INVENTOR (ES)		
Dr. Hartmut Knöfel.		
39 TITULAR (ES)		
40 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de poliarilaminas de la serie difenilalcano.

5 La obtención de las poliarilaminas de la serie difenilalcano se efectua según los procedimientos conocidos por el actual estado de la técnica por condensación de compuestos carbonilo con las correspondientes arilaminas, especialmente empleando catalizadores ácidos. La reacción se emplea en numerosas variantes de procedimiento en escala industrial para la obtención de los correspondientes compuestos de la serie diaminodifenilmetano, Los representantes más importantes de esta clase de sustancias son los diaminodifenilmetanos insustituídos, condensados de anilina y formaldehído.

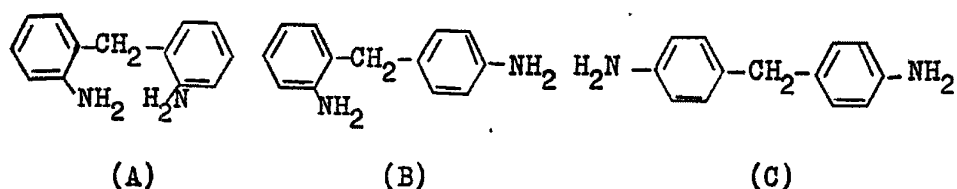
10

15 Lo característico en el principio de reacción de arriba es que al pasar desde los productos de partida a través de distintas etapas intermedias hasta los productos finales se forman consecutivamente dos nuevos enlaces de carbono-carbono entre el átomo de carbono del carbonilo y en cada caso un átomo de carbono del anillo de dos moléculas de arilamino que, bajo las condiciones de una reacción catalizada con ácido, tamponada con arilamina en medio acuoso y a presión normal se pueden considerar como estables. La reactividad más alta del núcleo arilo en la posición orto y para con respecto al grupo amino explica la falta de produc-

20

25

5 tos meta-sustituídos y la presencia simultánea de la sustitución orto y para en ambas moléculas de arilamina de partida incorporadas en el transcurso de la reacción. De anilina y formaldehído se ha de contar por lo tanto siempre con la formación de los tres productos de sustitución posibles A, B y C.



10 Aquí tiene en la condensación acuosa, catalizada por ácido, la sustitución para siempre preferencia con respecto a la sustitución orto incrementándose la posibilidad de formación de A después de C. Mediante las condiciones de reacción, tales como por ejemplo el grado de protonización al emplear ácido protónico como catalizador (=porcentaje de los grupos amino protonizados referido al número total de los grupos amino), proporción de condensación (= proporción de los equivalentes amino con respecto a los equivalentes carbonilo), temperatura de la reacción, cantidad de agua en la reacción, etc, es posible ejercer una influencia limitada sobre la proporción entre la sustitución orto y la sustitución para, pero sin embargo no es posible invertir la tendencia arriba indicada. Esto es que

15

20

según el procedimiento y los métodos del actual estado de la técnica no es posible evitar totalmente en la reacción de arriba los productos de sustitución orto, ni tampoco hacerlos cuantitativamente productos principales.

5 Las cantidades cada vez mayores de 4,4'-diisocianato-difenilmetano en forma altamente puro obtenido del producto C o la importancia cada vez mayor del 2,4'-diisocianato-difenilmetano obtenible por fosgenación de B exigen complicadas y costosas operaciones de elaboración y separación en la etapa del diaminodifenilmetano o en la etapa isocianato para obtener los productos deseados puros o enriquecidos.

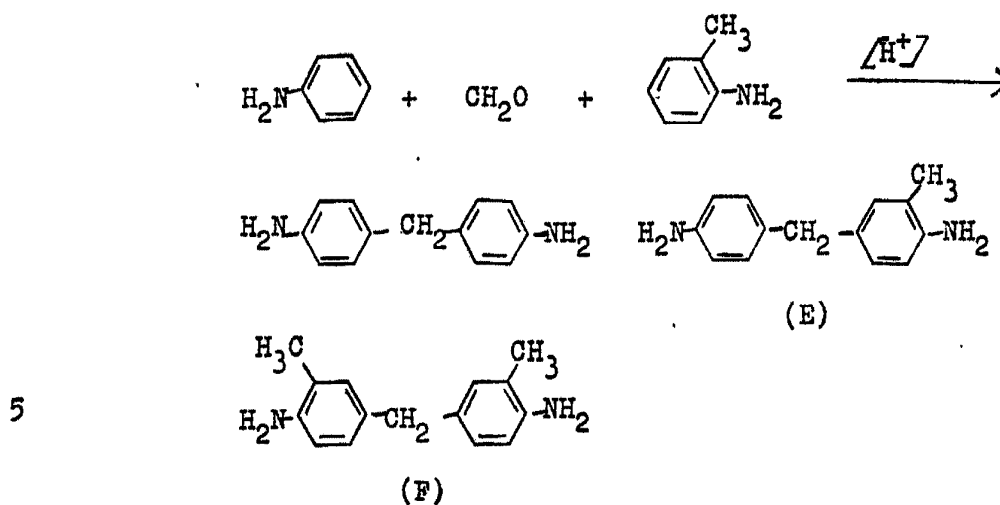
10 El método de la condensación de compuestos carbonilo con arilaminas fracasa totalmente cuando de dos arilaminas de partida distintas se han de obtener productos de condensación asimétricos en rendimiento prácticamente cuantitativo que tienen interés en escala cada vez mayor como productos de partida para la obtención de los poliisocianatos correspondientes, como material de partida para la obtención de las poliaminas hidrogenadas correspondientes, o

15 los poliisocianatos obtenibles de estas poliaminas hidrogenadas, ya que además de cantidades diferentes de producto asimétrico no se pueden evitar los productos de condensación simétricos de las arilaminas de partida con el compuesto carbonilo. Así, en la condensación simultánea de anilina

20

25

y 2-metil-anilina con formaldehido se forman siempre simultáneamente los compuestos D, E y F:



Es, por lo tanto, el cometido de la presente invención poner a disposición un procedimiento que en forma dirigida permita la obtención de poliaminas asimétricas de la serie difenilalcano. Este cometido se pudo solucionar mediante el procedimiento según la presente invención, descrito a continuación con más detalle. Además, el procedimiento de la presente invención permite, mediante selección adecuada de los componentes de partida, también la obtención de poliaminas simétricas de la serie difenilalcano en alto rendimiento y unitarias.

10

15

El objeto de la presente invención es un procedimien-

to para la obtención de poliarilaminas de la serie difenilmetano, caracterizado porque

- 5 a) compuestos aromáticos que llevan sustituyentes de α -halógenoalquilo, que presentan como mínimo un grupo nitro en posición orto y/o para con respecto al grupo halogenoalquilo, se hacen reaccionar con arilaminas que presentan como mínimo un átomo de hidrógeno enlazado a un grupo amino en posición orto y/o para en el núcleo aromático, bajo disociación de hidrógeno halogenado.
- 10 b) el hidrácido halogenado formado se separa como sal por neutralización con bases
- c) el grupo (los grupos) nitro del producto de condensación obtenido según b) se reduce en forma en sí conocida a grupos amino y
- 15 d) finalmente, el producto obtenido según c) se transpone catalizado por ácido en presencia de agua a poliarilaminas de la serie difenilmetano.

Bajo "poliarilaminas de la serie difenilalcano" se entienden dentro del marco de la presente invención especialmente los 2,2'-, 2,4'- y 4,4'- diaminodifenilmetanos, las diaminas que muestran en forma correspondiente un resto C₁-C₄-alquilo en un átomo de nitrógeno con un grupo amino primario y un grupo amino secundario, los derivados sustituidos en uno o ambos anillos aromáticos de las diaminas mencionadas en primer lugar y/o sus derivados que llevan

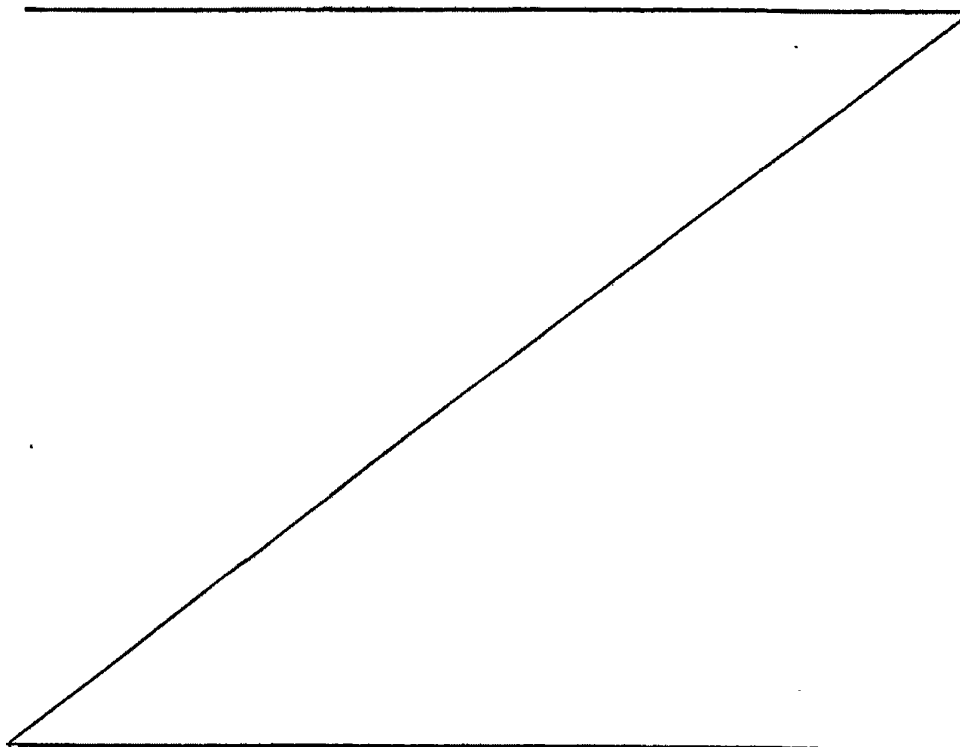
20

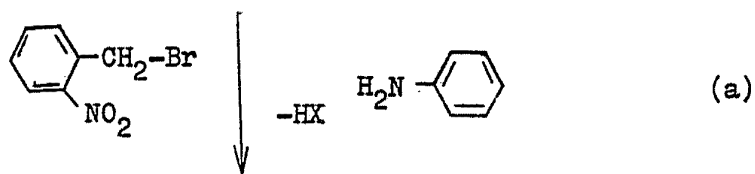
25

en el puente metileno uno o dos sustituyentes. Sustituyentes posibles de la serie aromático son:

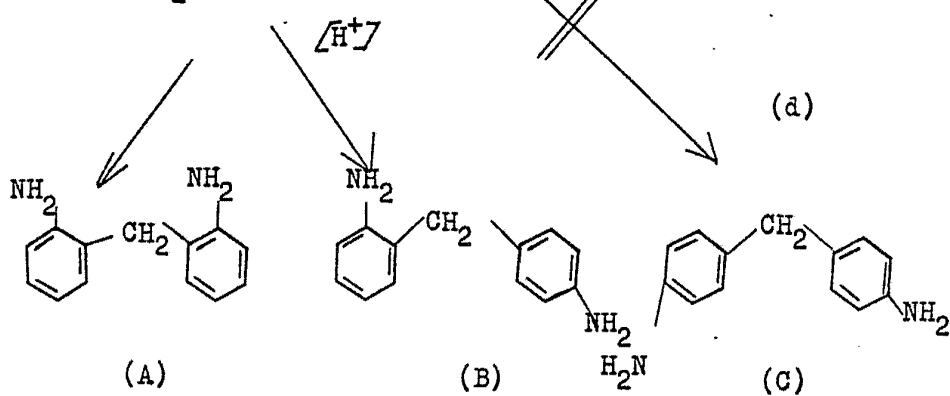
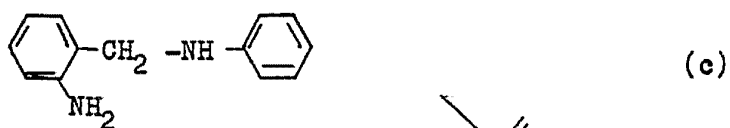
5 C_nH_{2n+1} - ($n=1-4$), $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-S-CH_3$, $H_2N-C_6H_4-CH_2-$,
restos $-Cl$, $-Br$, $-F$ y/o $-COO-C_nH_{2n+1}$; tienen preferencia los
restos $-NH_2$, $-CH_3$ y 2- o bien 4-aminobencilo. Posibles sustituyentes del puente metileno son los restos fenilo, bencilo y/o C_1-C_{18} - alquilo, tienen preferencia los restos fenilo, bencilo y metilo.

10 El procedimiento de la presente invención se explica primeramente con más detalle en el ejemplo de la reacción de bromuro 2-nitro-benzílico con anilina.





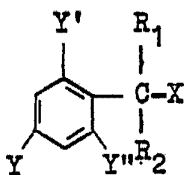
(H₂, nickel Raney)



En la condensación entre el bromuro 2-nitro-benzílico y la anilina se forma primeramente la correspondiente N-(2-nitro-bencil)-fenilamina que por hidrogenación catalítica se transforma en la N-(2-aminobencil)-fenilamina. Mediante transposición catalizada por ácido de este producto intermedio se forma entonces, en reacción preferente, el 2, 4'-diaminodifenilmetano junto con reducidas cantidades de 2,2'-diaminodifenilmetano, quedando excluida la formación del 4,4'-diaminodifenilmetano, que representa el producto principal en la condensación de anilina/formaldehído. En el caso de emplear una anilina p-sustituida se forma el correspondiente derivado de 2,2'-diaminodifenilmetano, mientras al emplear anilina 2,6-disustituida en lugar de la anilina se forma exclusivamente el correspondiente derivado de 2,4'-diaminodifenilmetano.

Productos de partida adecuados para el procedimiento de la presente invención son:

1. Compuestos de α -halogenoalquil-arilo arbitrarios, que presentan como mínimo un grupo nitro en posición orto y/o para con respecto al grupo halogenoalquilo, siempre que estos compuestos, independientemente de los grupos reactivos esenciales según la presente invención, sean inertes bajo las condiciones de reacción del procedimiento de la presente invención. Ejemplos de tales compuestos adecuados son especialmente aquellos de fórmula



5 donde R₁ y R₂ significan restos iguales o diferentes y son preferentemente hidrógeno o un resto que corresponde a los sustituyentes mencionados más arriba en la descripción de los sustituyentes del puente metileno, X significa cloro o bromo, preferentemente bromo, Y, Y' e Y'' significan restos iguales o diferentes y son un grupo nitro o hidrógeno, donde como mínimo uno de los restos mencionados y como máximo dos de los restos mencionados significan un grupo nitro.

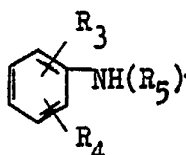
10 Ejemplos de tales compuestos son el bromuro 4-nitrobenzílico, bromuro 2-nitrobenzílico, bromuro 2,4-dinitrobenzílico, bromuro 2,6-dinitrobenzílico, 1-nitro-2,4'-bis-bromometilbenceno, 1-nitro-2,6'-bis-bromometilbenceno, cloruro 4-nitrobenzílico, cloruro 2-nitrobenzílico, cloruro 2,4-dinitrobenzílico, cloruro 2,6-dinitrobenzílico, cloruro α -metil-4-nitro-benzílico, cloruro α , α -dimetil-2-nitro-benzílico o cloruro α -metil-2,4-dinitro-benzílico. Asimismo son adecuados los compuestos de mayor núcleidad de halogenoalquilarilo de la definición de arriba, tales como por ejemplo 1-clorometil-2-nitronaftalina.

15

20

2. Los compuestos de arilamina arbitrarios con grupos amino

5 primarios o secundarios que llevan como mínimo un átomo de hidrógeno enlazado en un núcleo aromático en una posición orto y/o para con respecto al grupo amino y que, independientemente de los centros reactivos esenciales según la presente invención son inertes bajo las condiciones del procedimiento de la invención. Tales arilaminas preferentes son aquellas de fórmula



10 donde R₃ y R₄ significan restos iguales o diferentes y están preferentemente por hidrógeno o un resto que corresponde a los sustituyentes mencionados más arriba en la descripción de los sustituyentes de los anillos aromáticos, R₅ significa hidrógeno o un grupo alquilo con 1-4 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno.

15 Ejemplos de tales aminas adecuadas son anilina, 2-aminotolueno, 3-amino-tolueno, 4-amino-tolueno, 2-etil-anilina, 2,6-dimetil-anilina, 2-iso-propilanilina, 2,6-di-iso-propilanilina, 4-terc.-butilanilina, N-metilanilina - N-etil-anilina.

20 Además de estos compuestos preferentes mencionados como ejemplo se pueden utilizar como arilaminas también las

diaminas correspondientes a la definición de arriba, tales como por ejemplo 4,4'-fenilendiamina, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, u otras arilaminas que lleven los sustituyentes ya mencionados, tales como por ejemplo 2-cloroanilina, 2-metoxianilina, 2-aminofenol, 2-aminotiofenol, antranilato de C₁-C₄-alquilo, 2,4'- ó 4,4'-diaminodifenilmetano.

En la realización del procedimiento de la presente invención se hacen reaccionar en la primera etapa A los productos de partida, mencionados bajo 1 con las arilaminas mencionadas bajo 2, a 0 hasta 100°C en base líquida. La proporción molar entre el compuesto α -halogenoalquil-nitroarílico y la arilamina se encuentra aquí, por lo general, entre 1:1 y 20:1. En caso de que en las arilaminas empleadas preferentemente en exceso molar se trate de líquidos, estas pueden servir simultáneamente como medio de reacción. En caso contrario se recomienda el empleo simultáneo de un disolvente hidrófobo inerte, tal como por ejemplo diclorometano, tetraclorocarbono, dicloroetano, cloruro etilénico, tricloroetileno, dietiléter, benceno, tolueno, xileno o clorobenceno. La desventaja de los disolventes halogenosos, que son especialmente bien adecuados como medio de reacción para la etapa a) del procedimiento de la presente invención es que se han de retirar de nuevo antes de la reducción catalítica del compuesto nitro-bencilarilamínico que

se forma.

El hidrácido halogenado que se forma en la reacción de condensación se retira a continuación en una segunda etapa b) del procedimiento de la invención. Aquí tiene preferencia la reacción con solución acuosa de bases, por ejemplo, de hidrogenocarbonato sódico, bicarbonato sódico, hidróxido sódico y la separación del ácido como sal sódica. Asimismo es adecuada la reacción con solución acuosa de amoniac y la separación como sal amónica. Especialmente ventajosa es sin embargo la extracción por lavado del hidrácido halogenado ya presente en forma neutralizada como sal arilamónica con agua, ya que la solución salina que se obtiene se puede emplear como catalizador para la etapa de transposición.

La tercera etapa c) del procedimiento de la presente invención consiste en la reducción, en sí conocida del (de los) grupo (s) nitro del producto intermedio obtenido según b) al correspondiente grupo (s) amino empleándose los procedimientos en sí conocidos. Debido a las bajas condiciones de reacción ha demostrado ser ventajosa la reducción catalítica con hidrógeno gaseoso y los catalizadores de hidrogenación usuales, tales como por ejemplo níquel Raney. La reducción se efectúa en arilamina en exceso como disolvente o en un disolvente adicional, por ejemplo metanol. Por lo general se realiza la reducción a 30 hasta

100°C bajo una presión de 20 hasta 100 bar.

Efectuada la reacción se separa el catalizador reductor, por ejemplo, por filtración o decantación de la solución amínica y se retira preferentemente por destilación el disolvente auxiliar en caso dado utilizado.

El derivado de N-(aminobencil)-arilamina obtenido en la tercera etapa c) del procedimiento de la presente invención se transpone ahora en la cuarta etapa d) del procedimiento de la presente invención, en presencia de catalizadores ácidos y en un medio acuoso, al correspondiente derivado de diarilmetano. La reacción de transposición se efectúa, en caso dado, después de agregar ulterior arilamina de partida y/o después de agregar un disolvente hidrófobo inerte de la clase ya mencionada más arriba como ejemplo. Aquí tiene preferencia el empleo de arilamina de partida en exceso para lograr altos rendimientos el material de dos núcleos.

Catalizadores de transposición adecuados son especialmente los ácidos solubles en agua con un valor pKa de menos de 2,5, preferentemente de menos de 1,5. Ácidos adecuados, son, por ejemplo, el ácido clorhídrico acuoso, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido metansulfónico, ácido trifluoracético o ácido fosfórico. Las resinas intercambiadoras de iones que llevan grupos ácido son asimismo adecuadas. Tienen especial preferencia el ácido clorhídrico

acuoso y el ácido bromhídrico acuoso. Los ácidos mencionados se pueden emplear en forma de sus sales arilamónicas. Por lo tanto es especialmente ventajoso el empleo de las soluciones acuosas de las sales arilamónicas que se obtienen en caso dado según la etapa b) del procedimiento de la presente invención.

La cantidad del catalizador ácido puede oscilar dentro de amplios límites y se encuentra por lo general en un grado de protonización de 10 hasta 100%, preferentemente 20 hasta 50%, entendiéndose bajo "grado de protonización" el porcentaje de todos los átomos de amino-nitrógeno presentes en la mezcla de reacción como grupos amonio, y ésto incluyendo la arilamina en exceso, en caso dado agregada, e incluyendo la sal arilamónica en caso dado empleada como catalizador.

Por lo general se desarrolla la transposición bajo presión normal a temperaturas superiores a la temperatura ambiente con velocidad suficiente. Preferentemente se efectúa la transposición a 50-100°C, en caso dado a presión más elevada, también a temperaturas superiores a 100°C.

La elaboración y el aislamiento de los productos de procedimiento según la presente invención que se obtienen después de la reacción de transposición se realiza en forma en sí conocida, por ejemplo, por neutralización del catalizador con bases, tales como por ejemplo lejía sódica

acuosa y/o por extracción de los productos del procedimiento de la mezcla de reacción acuosa con disolventes hidrófobos, en caso dado bajo adición de arilamina de partida empleada en la etapa (a) efectuándose en ambos casos a continuación una elaboración destilativa.

5

El rendimiento total en derivados de difenilmetano de dos núcleos se puede aumentar mediante el empleo de un exceso en arilamina lo más alto posible en la última etapa de reacción.

10

El rendimiento en orto- o bien para-isómeros en la reacción de transposición d), conforme a la formación de las diaminas A o bien B, indicadas más arriba como ejemplo, se pueden variar por el grado de protonización durante la reacción de transposición en el transcurso de ciertos lí-

15

mites. Así, con un aumento del grado de protonización se da preferencia a la formación de p-isómeros. Sin embargo se ha de fijar, que también con bajos grados de protonización la transposición en posición para se efectúa en altos rendimientos en caso de que en la posición para se empleen

20

arilaminas sustituidas. Así se forma, por ejemplo, al emplear bromuro 2-nitrobenzílico y anilina como materiales de partida siempre el 2,4'-diaminodifenilmetano como producto principal y el 2,2'-diaminodifenilmetanol como producto secundario. La formación de este producto secunda-

25

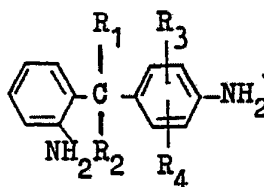
rio se puede mantener sin embargo dentro de estrechos lími-

tes, como se desprende de lo arriba expuesto, mediante un alto grado de protonización durante la etapa de transposición d).

5 Una ventaja esencial del procedimiento de la presente invención en comparación con los procedimientos conocidos por el actual estado de la técnica para la obtención de poliaminas de la serie difenilmetano por condensación de anilina/formaldehído consiste por lo tanto en que, según la presente invención, está dada la posibilidad de una
10 obtención dirigida de 2,4'-diaminodifenilmetano en altos rendimientos. El 2,4'-diaminodifenilmetano es a su vez un producto de partida para la obtención del correspondiente 2,4'-diisocianatodifenilmetano que tiene cada vez más importancia en la química de los poliuretanos. Al emplear,
15 por ejemplo, bromuro 4-Nitro-bencílico y anilina como materiales de partida en el procedimiento de la presente invención es posible la obtención dirigida de 4,4'-diaminodifenilmetano en altos rendimientos. Con especial claridad se demuestra sin embargo la superioridad del procedimiento
20 de la presente invención sobre los procedimientos del actual estado de la técnica en la obtención dirigida de derivados asimétricos de diaminodifenilmetano, es decir, de los compuestos que se obtienen por ejemplo en la condensación de formaldehído con dos arilaminas distintas como
25 mezcla.

5 Así, con el procedimiento de la presente invención se puede obtener, por ejemplo, partiendo de bromuro 4-nitro-bencílico y 2-aminotolueno en excelentes rendimientos y libras de productos simétricos D y F el 3-metil-4,4'-diaminodifenilmetano (E).

De especial interés es finalmente la posibilidad que ofrece la presente invención para la obtención de derivados de 2,4'-diamino-difenilalcanos de fórmula



10 donde R_1 y R_2 significan restos iguales o diferentes y representan hidrógeno o un grupo metilo, R_3 y R_4 significan restos iguales o diferentes y representan hidrógeno o un grupo alquilo con 1-4 átomos de carbono, donde como mínimo uno de los restos R_3 y R_4 significa un grupo alquilo de
15 éstos o un resto 4-aminobencílico o un resto 2-aminobencílico.

Las diaminas con grupos amino primarios especialmente obtenibles por el procedimiento de la presente invención representan valiosos productos de partida para la obtención
20 de los correspondientes poliisocianatos.

Por la posibilidad que ofrece la presente invención

para la obtención de diisocianatos especiales a través de las diaminas obtenibles según la presente invención se abren nuevas perspectivas para una modificación dirigida de las propiedades de los materiales sintéticos de poliuretano obtenidos de estos diisocianatos.

Los productos del procedimiento que llevan grupos amino primarios o secundarios, según la presente invención, representan además valiosos agentes prolongadores de cadena para la sintetización de poliuretanos.

EJEMPLO 1.-

- A) A una solución de 648 g (3,0 moles) de bromuro 2-nitro-bencílico en un litro de tetraclorocarbono se introducen 605 g (6,5 moles) de anilina y se deja reaccionar durante dos horas a 70-80°C. A continuación se lava tres veces, cada una con un litro de agua con lo que el hidrobromuro de anilina pasa a la solución acuosa.
- B) La fase orgánica se seca sobre $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ y después de agregar 279 g (3,0 moles) de anilina se libera del CCl_4 hasta que bajo presión reducida se separe anilina por destilación.

En una muestra independiente se retira ampliamente la anilina y el residuo se recristaliza en isopropanol: cristales amarillo-rojo, p.f. 57°C (2-nitrobencil)-anilina.

- C) El residuo se recoge en 3500 cc de metanol y después de agregar 40 g de níquel Raney se reduce a 50-60°C y 50 bar

con hidrógeno hasta terminar la recepción de hidrógeno.

Después de separar el níquel Raney por filtración se separa ampliamente el metanol por destilación.

5 En metanol se pueden obtener por recristalización cristales de brillo blanco: (p.f. 85°C) (2-aminobencil)-anilina.

10 D) El residuo se mezcla con 1250 g (13,5 moles de anilina y a continuación se introduce y agita en una solución aproximadamente 3,5-molar de clorhidrato de anilina (6,5 litros) y la mezcla se calienta durante dos horas bajo reflujo. Después se pone la mezcla de reacción alcalina con lejía sódica acuosa y la fase acuosa se separa y desecha. De la fase orgánica se separa la anilina en exceso por destilación. El residuo, 515 g (87% de la teoría)

15 tiene la siguiente composición (cromatograma de gas):

2,2'-diaminodifenilmetano	8,0% en peso
2,4'-diaminodifenilmetano	79,8% en peso
4,4'-diaminodifenilmetano	0% en peso
triaminas trinucleares	10,8% en peso
20 poliarilaminas superiores	< 0,5% en peso

La mezcla de aminas se fosgena sin dificultades a la mezcla correspondiente de los isocianatos.

EJEMPLO 2.-

25 Como en el ejemplo 1, pero en lugar de anilina se emplearon las cantidades equivalentes de 2-aminotolueno.

El producto final resultante (575 g = 90,5% de la teoría) tenía la siguiente composición (cromatograma de gas)

	3-metil-2',2'-diaminodifenilmetano	2,9 % en peso
	3-metil-2',4'-diaminodifenilmetano	90,6 % en peso
5	triamina de tres núcleos	6,3 % en peso
	poliarilaminas superiores	0,2 % en peso

440 g de esta mezcla de aminas se hacen reaccionar en 5000 cc de clorobenceno seco con fosgeno en exceso (900g).

El producto en bruto (548 g) se destila obteniéndose a 10 0,2 torr y 140 -150°C un producto líquido amarillo claro (480 g = 87,5%) que a +4°C aún está líquido y tiene la siguiente composición (cromatograma de gas)

	3-metil-2,2'-diisocianatodifenilmetano	3,4 % en peso
	3-metil-2',4'-diisocianatodifenilmetano	96,4 % en peso
15	poliarilpoliisocianatos superiores	0,2 % en peso

El contenido en NCO asciende a un 31,7 %. El contenido en cloro hidrolizable es <0,1%.

EJEMPLO 3.-

Como en el ejemplo 1, pero en lugar de anilina se 20 emplean las cantidades equivalentes de 2,6-dimetilanilina, y en la etapa de transposición D se trabaja con la mitad de la cantidad de hidrógeno clorado. El producto resultante (p.f. 104°C, 624 g = 92%) se compone según el cromatograma de gas en un 97,3% de

25 3,5-dimetil-2,4'-diaminodifenilmetano.

De éste se transforman 600 g (2,65 moles) en 6 litros de clorobenceno con fosgeno en exceso en la etapa isocianato. Por destilación se obtiene a 0,2 torr y 163°C en un rendimiento del 97% (715_g) el

5

3,5-dimetil-2',4-diisocianatodifenilmetano

como aceite amarillo que a temperatura ambiente cristaliza en el transcurso de varios días.

EJEMPLO 4.-

10

Una solución de 648 g (3,0 moles) de bromuro 4-nitro-bencílico en 1 litro de tetraclorocarbono se agregan 750 g (7 moles) de orto-toluidina y se deja reaccionar durante dos horas a 70-80°C. A continuación se lava tres veces, cada una con 1 litro de agua con lo que el hidrocioruro de anilina se basa a solución acuosa.

15

La fase orgánica se seca sobre $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ y a continuación se libera por destilación del tetraclorocarbono hasta que, a presión reducida, comienza a destilar la orto-toluidina.

20

El residuo de destilación se recoge en 2570 g (24 moles) de orto-toluidina y se disuelve, y después de agregar 25 g de níquel Raney a 50-60°C se reduce a 50 bar con hidrógeno hasta terminar la recepción de hidrógeno.

25

Después de separar por filtración el níquel Raney se diluyen 645 cc de HCl al 36% con 2400 cc de agua, se introduce bajo enfriamiento en el filtrado y la mezcla se

calienta a continuación durante dos horas al reflujo.

Después se alcaliza la mezcla de reacción con lejía sódica acuosa en exceso, la fase acuosa se separa y se desecha. De la fase orgánica se separa por destilación la orto-toluidina en exceso. El residuo (596 g = 93,7%) (p.f. unos 125°C) tiene la siguiente composición (cromatograma de gas):

5

10

3-metil-2,4'-diaminodifenilmetano	3,1% en peso
3-metil-4,4'-diaminodifenilmetano	95,3% en peso
poliarilpoliaminas superiores	1,6% en peso

De esta se hacen reaccionar 424 g (2 moles) en 5 litros de clorobenceno con fosgeno en exceso. El producto en bruto se destila, obteniéndose a 0,2 torr y 140-150°C un líquido incoloro, de baja viscosidad, que tampoco cristaliza a +4°C. El rendimiento asciende a 486 g (92,0%) con un contenido en NCO de un 31,7% y <0,1% de cloro hidrolizable. La composición del producto destilado asciende, según el cromatograma de gas:

15

20

3-metil-2,4'-diisocianatodifenilmetano	3,4 % en peso
3-metil-4,4'-diisocianatodifenilmetano	96,6 % en peso

EJEMPLO 5.-

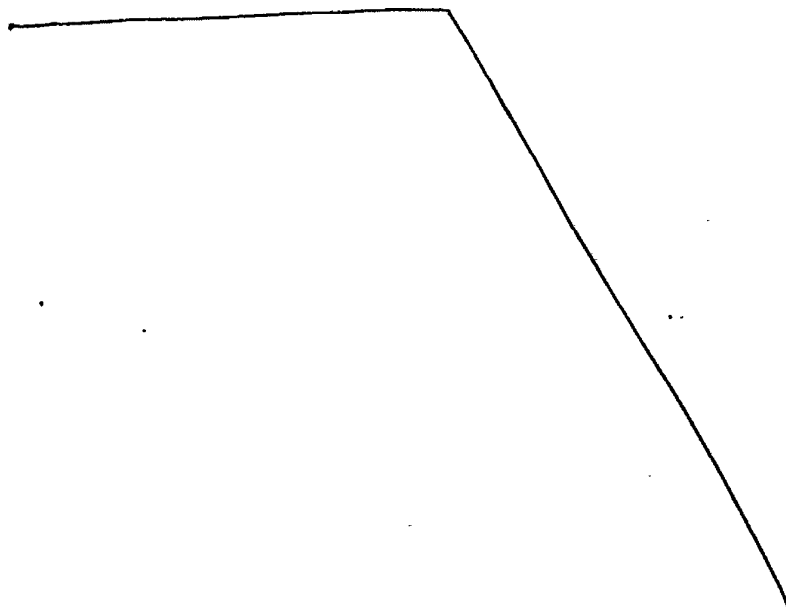
Como en el ejemplo 4, pero sin embargo en lugar de la orto-toluidina se emplean cantidades equivalentes de 2,6-dimetilanilina. El producto final resultante (p.f. 112°C, 644 g = 95%) se compone en un 99,8% de

25

3,5-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano.

De éste se transforman 552 g (2 moles) en 6 litros de clorobenceno con fosgeno en exceso en la etapa isocianato. El producto en bruto se destila obteniéndose a 0,3 torr y 166°C un aceite amarillo palido (624 g = 92%) que a 33°C cristaliza y prácticamente es el 3,5-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilmetano puro, cuyo contenido en NCO, con un 30,2% corresponde a la teoría y que presenta un contenido muy bajo en cloro hidrolizable (< 0,1%).

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

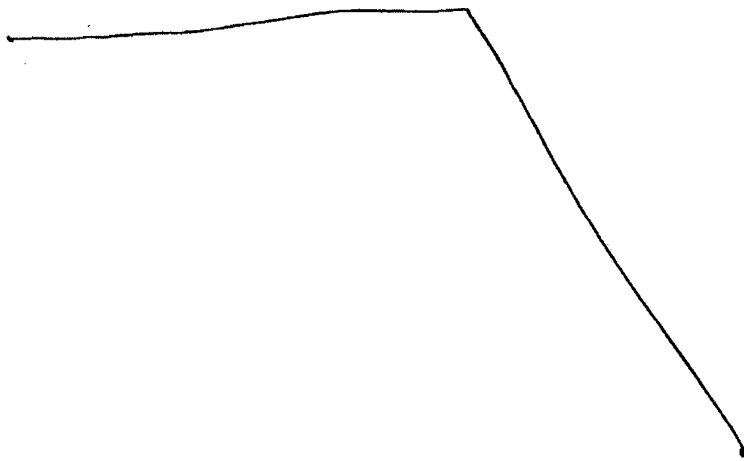


REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de poliarilaminas de la serie difenilalcano, caracterizado, porque

- 5 a) compuestos aromáticos que llevan sustituyentes α -halógeno alquilo, que presentan como mínimo un grupo nitro en posición orto y/o para con respecto al grupo halógeno-
10 alquilo, se hacen reaccionar con arilaminas que como mínimo en un grupo amino en posición orto y/o para llevan un átomo de hidrógeno enlazado al núcleo aromático, bajo
15 disociación de hidrógeno halogenado,
b) el hidrácido halogenado formado se separa como sal por neutralización con bases,
c) el (los) grupo (s) nitro del producto de condensación obtenido se reduce en forma en sí conocida a grupos amino y,
d) finalmente, el producto obtenido según c) se transforma en presencia de agua, catalizado por ácido, en poliarilaminas de la serie difenilmetano.

20 2.- Procedimiento para la obtención de poliarilaminas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid,

- 3 MAR. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

ALFONSO SUAREZ ACEVEDO Y PARRA
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

