

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

ES	NUMERO	472.514	11
	FECHA DE PRESENTACION	11-8-78.	10 A1

20 ENE. 1979

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 27 36 862.3	16 de Agosto de 1.977.	REPUBLICA FEDERAL ALEMANA.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COYC	

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

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT;

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana,

72 INVENTOR (ES)
Dr. Rainer Neumann, Dr. Hans-Helmut Schwarz y Dr. Jürgen Heuser.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO,

Las poliaminas de la serie difenilmetano se forman como productos de condensación de anilina y formaldehído en catalizadores ácidos. Primeramente reaccionan la anilina y el formaldehído, también sin catalizadores, a compuestos de N-alquilo que se pueden denominar como condensados previos. Este precondensado se transpone en presencia de catalizadores ácidos a poliaminas de la serie difenilmetano. Se forma así una mezcla de 2,2'-, 2,4'-, 4,4'-diaminodifenilmetanos y productos de condensación superiores (compuestos de tres hasta seis núcleos). Mediante reacción de estos compuestos con fosgeno se obtienen los correspondientes poliisocianatos de la serie difenilmetano, que representan valiosos productos de partida en la obtención de materiales sintéticos de poliuretano, especialmente materiales espumados de poliuretano. Para muchos terrenos de aplicación de estas mezclas de poliisocianato es de gran interés que la proporción en ellas presente de grupos isocianato en posición orto, especialmente la proporción en 2,2'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano sea lo más reducida posible. Por lo tanto es deseable obtener, ya durante la condensación de anilina/formaldehído, unas mezclas de poliamina de la serie difenilmetano que correspondan a estas condiciones previas referentes a la distribución de los isómeros. Al emplear ácido clorhídrico como catalizador es en efecto posible mantener reducido el contenido de o-isómeros en la mezcla de condensación, pero el em-

pleo de ácido clorhídrico (o bien de hidrocioruro de anilina) implica las desventajas de la corrosión, así como la necesidad de una neutralización o bien una costosa separación del catalizador del producto de reacción. Estas desventajas se pueden evitar, en efecto en principio mediante el empleo de catalizadores ácidos heterogéneos, tales como por ejemplo intercambiadores de iones, pero al emplear estos catalizadores hasta ahora no ha sido posible obtener poliaminas de la serie difenilmetano que presenten, por ejemplo, un contenido inferior a un 12% de 2,4'-diaminodifenilmetano y un contenido inferior a un 2% de 2,2'-diaminodifenilmetano. Así, según la patente de alemania oriental nº 109.615, por ejemplo, se obtiene con intercambiadores de iones ácidos orgánicos una mezcla de poliamina de la serie difenilmetano que contiene un 24-26% en peso de 2,4'- y aproximadamente un 2,8% en peso de 2,2'-diaminodifenilmetano.

Según la publicación alemana DOS 2.037.550 tan poco es posible obtener productos de bajo contenido en o-isómeros por el procedimiento según esta publicación, tal y como se desprende de los ejemplos de ejecución en esta publicación.

Si se siguen las enseñanzas de la publicación mencionada, el regular la distribución de los isómeros a través del contenido de agua de la mezcla de condensación, los ejemplos sugieren que para alcanzar una proporción baja

en 2,4'-diaminodifenilmetano se ha de trabajar lo más ampliamente posible libre de agua. Ensayos especiales (ejemplos 1 y 2), que por eliminación del agua de condensación muestran un contenido en agua total más bajo que los demás ensayos, conducen a unas proporciones relativamente bajas de 2,4'-isómeros (17,9-25% en peso, comparable con la patente de la republica democrática alemana 109.615). Mediante comparación con los restantes ejemplos (3-5) de la publicación alemana, en los cuales no se retiró el agua de condensación y se lograron proporciones en 2,4'-isómeros del diaminodifenilmetano de hasta un 85% en peso, se aprecia que para la obtención de un producto con alta proporción en 4,4'- y baja proporción en 2,2'- y 2,4'-diaminodifenilmetano se ha de trabajar bajo condiciones sustancialmente anhídoro.

Según los ejemplos de ejecución de la publicación alemana DAS 1.179.945 se logran altos rendimientos en 4,4'-isómeros, peso en estos ejemplos no hay indicación alguna sobre el contenido en 2,2'- y 2,4'-isómeros, lo que hace suponer que los rendimientos en 4,4'-isómeros indicados corresponden en efecto a los rendimientos totales en 2,2'- 2,4'- y 4,4'-isómeros. Esta suposición queda, por lo demás también apoyada por el ejemplo comparativo 5 a continuación, con el que se demuestra que en la eliminación destilativa del agua durante la reacción de condensación se obtiene una mezcla de poliamina con una alta proporción en 2,2'- y 2,4'-

isómeros.

5 Sorprendentemente se ha descubierto ahora que al emplear muy determinados intercambiadores de iones ácidos, descritos a continuación con más detalle, se pueden obtener mezclas de poliamina de la serie difenilmetano con un reducido contenido en 2,2'- y 2,4'-isómeros si, venciendo el prejuicio justificado por las enseñanzas de la publicación alemana DOS 2.037.550 los catalizadores especiales se emplean en estado saturado con agua.

10 El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de poliaminas de la serie difenilmetano con un alto contenido en 4,4'-isómeros y un bajo contenido en 2,2'- y 2,4'-isómeros, por reacción de aminas aromáticas primarias o secundarias con formaldehído en presencia de catalizadores ácidos, sólidos presentes en fase heterogénea, en caso dado a través de la etapa intermedia de condensados previos N-sustituídos preparados bajo ausencia de catalizadores ácidos, caracterizado porque

15 a) como catalizador se emplean intercambiadores de iones en forma de gel, saturados con agua, llevando grupos ácido sulfónico, a base de copolímeros de estireno-divinilbenceno, que se han reticulado con un máximo de un 2% en peso, referido al copolímero de divinilbenceno, referido al copolímero, de divinilbenceno, o intercambiadores de iones, macroporosos,

20.... saturados con agua, llevando grupos ácido sulfónico, a base

25

de copolímeros de estireno-divinilbenceno que se han reticulado con como mínimo un 18% en peso, referido al copolímero, de divinilbenceno, y

5 b) la reacción catalítica se efectúa a temperatura más elevada bajo condiciones de presión y de temperatura de manera que se suprima ampliamente una separación por destilación del agua de condensación y del agua introducida en el sistema.

Bajo "poliaminas de la serie difenilmetano" se
10 entenderán, dentro del margen de la presente invención, tanto las mezclas de poliamina tal y como se forman en la condensación de anilina misma con formaldehído en presencia de catalizadores ácidos como también aquellas mezclas de poliamina tal y como se obtienen por condensación catalizada con
15 ácido de anilinas sustituidas en el nitrógeno o en el núcleo con formaldehído. Las poliaminas de la serie difenilmetano preferentes según la presente invención son, sin embargo, los condensados clásicos de anilina/formaldehído.

Conforme a estas exposiciones se pueden emplear en
20 el procedimiento de la presente invención como materiales de partida arilaminas primarias o secundarias arbitrarias, a considerar, como anilinas sustituidas. Condición previa para la aptitud de las aminas como material de partida en el procedimiento de la presente invención es solamente que los sus-
25 tituyentes, en caso dado presentes, sean inertes bajo las

condiciones de reacción del procedimiento de la presente invención y que en las aminas esté presente una posición para-insustituída a un grupo amino aromáticamente enlazado.

5 Arilaminas adecuadas como materiales de partida son, por lo tanto, N-metilanilina, N-etilanilina, o-toluidina, o-cloroanilina, m-cloroanilina, o-anisidina, 2,3-xilidina, 3,5-xilidina, o-ciclohexilanilina, o-bencilanilina, α -naftilanilina, metilmercaptoanilina, o la anilina especialmente preferente dentro del marco de la presente invención.

10 El formaldehído a emplear en el procedimiento de la presente invención como reactante para la arilamina se emplea preferentemente como solución acuosa de formalina, si bien en principio también son adecuados el formaldehído gaseoso o las sustancias disociadoras de formaldehído bajo
15 las condiciones de reacción, tales como por ejemplo paraformaldehído o trioximetileno.

En los catalizadores esenciales según la presente invención se trata de intercambiadores de iones ácidos, que
20 lleven grupos ácido sulfónico, a base de copolímeros de estireno-divinilbenceno, tal y como se obtienen por copolimerización de estireno con divinilbenceno y sulfonación a continuación con ácido sulfúrico o bien oleum según, o bien en analogía a la patente US 2.366.007; J. Appl. Chem. 1, 124, (1951); patente alemana 908.247; patente belga 500.370; publicación alemana DAS 1.168.081, que, por lo general, por
25

anillo aromático contienen de 0,8 a 1,2, preferentemente un grupo ácido sulfónico por anillo aromático y que representan, o bien

- 5 a) intercambiadores de iones en forma de gel, que están reticulados con un máximo de un 2% en peso de divinilbenceno, referido al copolímero de estireno-divinilbenceno, o bien
- b) intercambiadores de iones macroporosos que están reticulados como mínimo con un 18% en peso de divinilbenceno, referido al copolímero de estireno-divinilbenceno.

10 Además de por los criterios mencionados para la aptitud de los catalizadores es esencial que se empleen en estado saturado con agua. La cantidad de los catalizadores a emplear en el procedimiento de la presente invención se

15 selecciona generalmente de manera que en un modo de trabajo discontinuo en la mezcla de reacción estén presentes, por 100 partes en peso de arilamina de partida 1 hasta 50, preferentemente 1 hasta 25 partes en peso de catalizador (referido a la sustancia seca). En un modo de trabajo continuo, por ejemplo, empleando un lecho de contacto, se emplean los

20 catalizadores por lo general en cantidades de manera que por un kilogramo/hora de arilamina a emplear estén disponibles de 3 hasta 30, preferentemente 10 hasta 20 kg del contacto. El tiempo de residencia de la arilamina empleada en el catalizador asciende entre 3 y 30 horas. En todos los casos se

25 recomienda, sin embargo, determinar la cantidad óptima del

catalizador a emplear en cada caso mediante un ensayo previo correspondiente.

5 Los catalizadores se pueden emplear en varias formas, por ejemplo, en forma troceada, en forma de granulado de perlas comercial o también en estado finamente molturado. Una activación del catalizador se puede lograr, en caso dado, en forma en sí conocida mediante tratamiento con ácido.

10 En el procedimiento de la presente invención se mantiene la proporción molar entre arilamina y formaldehído por lo general en la zona entre 3:1 hasta 15:1, preferentemente 5:1 hasta 10:1. Por lo general se realiza el procedimiento de la presente invención agregando la solución de formaldehído acuosa o bien de la sustancia cededora de formaldehído a la amina aromática debiéndose prestar atención
15 a una buena mezcla y evacuación del calor de reacción. La amina aromática se emplea convenientemente ya desde un principio en el exceso deseado para la ulterior conducción de la reacción y sirve simultáneamente como disolvente para el precondensado N-sustituido que se forma, debiéndose presentar la
20 mezcla de reacción en todos los casos saturada con agua, en caso dado mediante adición de más agua.

25 La mezcla de reacción saturada con agua se sigue reaccionando entonces utilizando los catalizadores arriba mencionados a temperatura más elevada formándose del precondensado y de una parte de la amina primaria presente en exce-

so el producto de procedimiento de la presente invención. Naturalmente también es posible reunir el catalizador con los materiales de partida ya desde un principio de manera que la formación de los precondensados N-sustituídos se desarrolle en presencia de dos catalizadores.

5

El procedimiento de la presente invención se realiza, especialmente durante la transposición catalizada según la presente invención de los productos intermedios N-sustituídos a los productos del procedimiento de la presente invención a temperaturas más elevadas, por lo general en la zona de temperaturas de 50 hasta 150°C. Sin embargo, se deberá prestar atención a que las condiciones de presión y de temperatura se seleccionen, de manera que se evite una separación por destilación digna de mención del agua introducida en la mezcla de reacción y del agua de condensación, asegurándose siempre que el catalizador se encuentra en estado saturado con agua. Así es esencial que, al trabajar a temperaturas superiores a 100°C, se mantenga una presión que evite la separación por destilación del agua. Frecuentemente puede ser ventajoso realizar el procedimiento de la presente invención llevando la temperatura en dos escalones, realizándose la formación de los precondensados N-sustituídos por lo general en la zona de temperaturas de 20 a 50°C y la transposición catalítica de estos precondensados a los productos del procedimiento de la presente invención en már-

10

15

20

25

genes de temperatura de 50 hasta 120°C.

El procedimiento de la presente invención se puede realizar en un lecho de contacto, en una caldera provista de agitador o en una cascada de calderas de agitación o en
5 forma discontinua en una caldera agitadora. Como en el lecho de contacto la separación y el reciclado del catalizador no es necesario se recomienda esta forma de trabajo.

Para llevar mejor la reacción, especialmente para evacuar el calor de reacción, también puede ser ventajoso
10 desarrollar la reacción en varias etapas consecutivas pudiéndose evacuar después de cada una de las etapas el calor de reacción que se ha formado.

La elaboración de la mezcla de reacción se efectúa preferentemente en forma destilativa, si bien en principio
15 se puede emplear cualquier otro procedimiento de separación adecuado. La amina primaria en exceso de bajo punto de ebullición se separa por destilación a través de la cabeza y se recicla al proceso, mientras la mezcla de poliamina presente en el residuo de destilación se puede seguir elaboran-
20 do directamente, por ejemplo, por fosgenación, en forma conocida, a una mezcla de poliisocianato.

EJEMPLO 1.-

465 partes en peso de anilina y 43 partes en peso de una solución acuosa al 35% de formaldehído se hacen reac-
25 cionar con un 20% en peso (referido al estado seco) de inter-

cambiador de iones en forma de gel, humedecido con agua, reticulado con un 2% en peso de divinilbenceno, referido al copolímero de divinilbenceno-estireno, compuesto de un copolímero de estireno-divinilbencenosulfonado, que por anillo aromático contiene un grupo ácidosulfónico, a 95°C en un matraz de 3 cuellos dotado de agitador, termómetro y refrigerador de reflujo. Después de 20 horas se separa la mezcla de reacción y el intercambiador de iones se vuelve a hacer reaccionar con nueva solución de partida. La solución de reacción estaba en cada caso saturada con agua, lo que se aprecia por un enturbiamiento de la solución de reacción o bien el desarrollo de una fase acuosa independiente. Después de la 40 repetición del ensayo se comprobó la solución de reacción por cromatografía de líquido de alta presión con respecto a la separación de anilina por destilación.

La mezcla de poliamina contenía un 0,6% en peso de 2,2'-, un 10,8% en peso de 2,4'- y un 75,3% en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano, el resto se componía de compuestos de 3 o bien 4 núcleos.

Los ensayos se realizaron hasta una duración total de 3000 horas sin que se modificase el rendimiento o la selectividad.

EJEMPLO 2.-

Se repite el ejemplo 1, con la única diferencia de que se emplea una cantidad correspondiente de un inter-

cambiador de iones macroporosos, humedecido con agua, que está reticulado con un 18% en peso de divinilbenceno, referido al copolímero de divinilbenceno-estireno.

5 La mezcla de poliamina obtenida se componía de un 0,6% en peso de 2,2'- un 8,0% en peso de 2,4'- y un 73,2% en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano y compuestos de mayor nucleidad. También aquí se relizaron los ensayos como en el ejemplo 1 durante 3000 horas sin que se modificase el rendimiento o la selectividad.

10 EJEMPLO 3.- (Comparación)

Se repite el ejemplo 1, con la única diferencia de que se emplea un intercambiador de iones en forma de gel, humedecido con agua, reticulado con un 4% en peso de divinilbenceno, referido al copolímero de divinilbenceno-estireno.

15 La mezcla de poliamina obtenida se componía de un 1,1% en peso de 2,2'- un 14,6% en peso de 2,4'- y un 57,2% en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano. Casi un 20% en peso se componía de compuestos de 3 y más nucleos.

EJEMPLO 4.- (comparación)

20 Se repite el ejemplo 1 con la única diferencia de que se emplea un intercambiador de iones en forma de gel, humedecido con agua, reticulado con un 8% en peso de divinilbenceno, referido al copolímero de divinilbenceno-estireno.

25 Con este intercambiador de iones resultó el rendimiento de ensayo a ensayo cada vez menor y después de

20 ensayos (tiempo de reacción total 400 horas) se logró solo un rendimiento inferior a un 50%. Después de ulteriores ensayos bajo el rendimiento hasta 0, no pudiéndose regenerar el intercambiador de iones, tampoco según los métodos usuales.

5 EJEMPLO 5.- (Comparación)

465 partes en peso de anilina y 43 partes en peso de una solución acuosa al 35% de formaldehído se hicieron reaccionar primeramente sin catalizador en el aparato descrito en el ejemplo 1. El agua de la solución acuosa de formaldehído y el agua de condensación formada se retiraron por destilación hasta un valor inferior a un 0,07% en peso. Después se agregaron un 20% en peso del intercambiador de iones secado mencionado en el ejemplo 1 y la solución se hizo reaccionar durante 20 horas a 100°C. Terminado el ensayo se separó la solución de reacción y se hizo reaccionar con nueva solución de partida seca. Después de cada vez algunos ensayos se separaron por destilación también las reducidas cantidades de agua que posiblemente se introdujeron por arrastre, para tener siempre un desarrollo anhidro de la reacción.

10

15

20

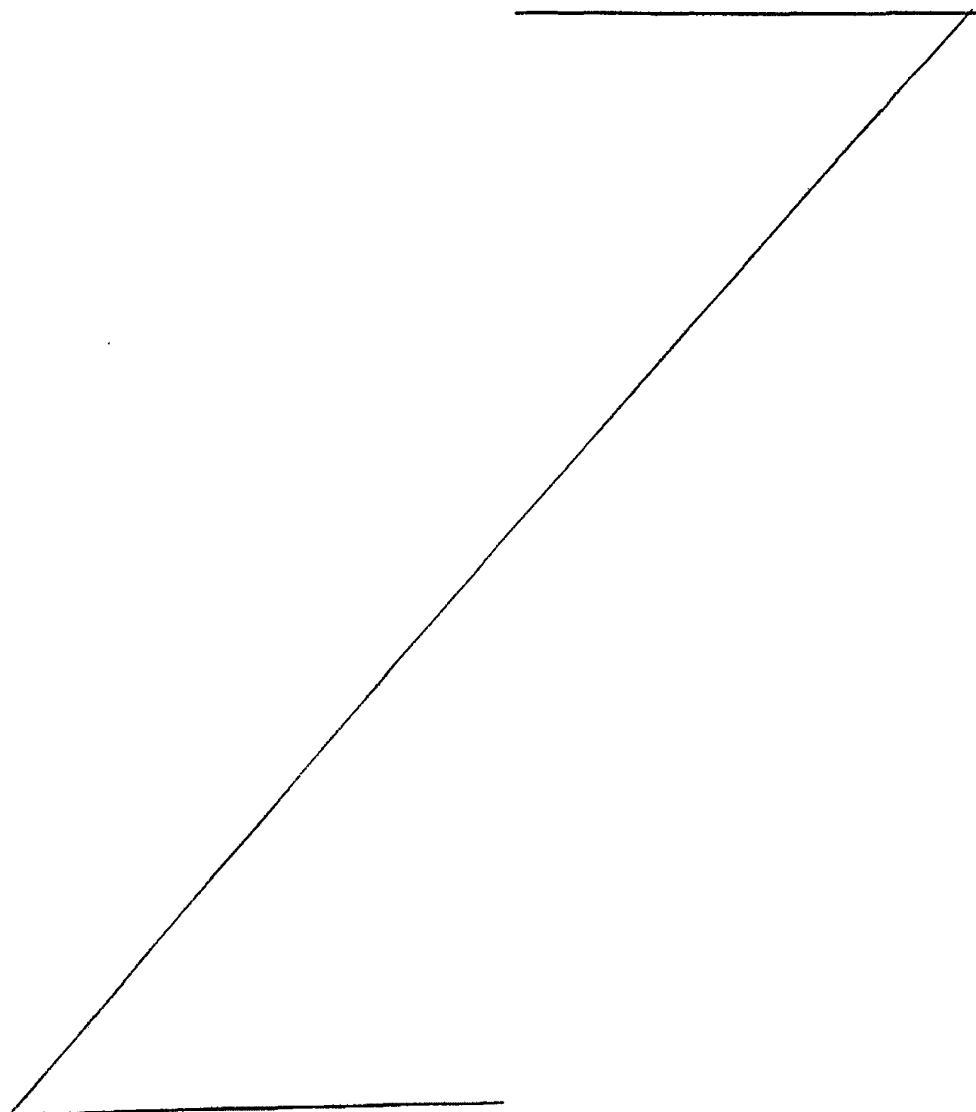
La mezcla de poliamina formada contenía un 3,4% en peso de 2,2'-, un 16,5% en peso de 2,4'- y un 54% en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano. El resto se componía de compuestos de mayor nucleidad.

25 Los ensayos se realizaron hasta una duración total

de 3000 horas sin que, por variación de los parámetros de la reacción, tales como por ejemplo proporción molar, anilina/formaldehído, temperatura o tiempo de residencia se lograse un producto correspondiente al de los ejemplos 1 y 2.

5

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 de la serie difenilmetano, con un alto contenido en 4,4' - isómeros y un bajo contenido en 2,2' - y 2,4' - isómeros, por reacción de aminas aromáticas primarias o secundarias con formaldehído en presencia de catalizadores ácidos, sólidos presentes en fase heterogénea, en caso dado a través de la etapa intermedia de precondensados N-sustituídos obtenidos

10 bajo ausencia de catalizadores ácidos, caracterizado porque a) como catalizador se emplean intercambiadores de iones saturados con agua, en forma de gel, conteniendo grupos ácido sulfónico, a base de copolímeros de estireno-divinil-benceno que se han reticulado con un máximo de un 2% en peso, referido al copolímero, de divinilbenceno, o intercambiadores de iones macroporosos, saturados con agua, conteniendo grupos

15 ácido sulfónico, a base de copolímeros de estireno-divinil-benceno, que se han reticulado como mínimo con un 18% en peso referido al copolímero, de divinilbenceno y

20 b) la reacción catalítica se realiza a temperatura más elevada bajo condiciones de presión y de temperatura de manera que se evite ampliamente una separación por destilación del agua de condensación o del agua introducida en el sistema.

25 2.- Procedimiento para la obtención de poliaminas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente

Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máqui
na por una sola cara.

11 AGO. 1978
Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

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

