

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

19 ES	21	NUMERO	22	10 A1
		77118		
		FECHA DE PRESENTACION		
		24 ENE. 1979		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 28 03 126,7	25 de enero de 1.978	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMINAS RICAS EN ORTO-ISO MEROS.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Willi Eifler, Günther Ellendt.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de poliaminas de la serie difenilmetano, en el cual se obtienen altos rendimientos en diaminodifenilmetanos, es decir, diaminas de dos núcleos con altos rendimientos en orto-isómeros, es decir, especialmente en 2,2'- y 2,4'-diaminodifenilmetano.

El cometido de poner a disposición mezclas de poliamina de la serie difenilmetano con una alta proporción de componentes binucleares, y con un alto contenido en orto-isómeros, no se ha podido resolver satisfactoriamente con los procedimientos de condensación de anilina/formaldehído hasta ahora conocidos. Si bien por ejemplo el procedimiento de la publicación alemana DOS 1.937.685 permite la obtención de poliaminas ricas en orto-isómeros, la proporción de diaminas contenidas en las mezclas de poliaminas dadas en los ejemplos de esta publicación es, sin embargo, inferior a un 80% en todos los casos. Además, en el procedimiento de la mencionada publicación se precisa un calentamiento del animal formado inicialmente de anilina y formaldehído a como mínimo 125°C, lo que presupone una eliminación cuidadosa también de los últimos restos de humedad.

Mediante el procedimiento según la presente invención, descrito a continuación con más detalle, se señala por primera vez una vía para la obtención de mezclas de poliamina de la serie difenilmetano con un contenido especialmente alto de diamina y simultáneamente con un contenido especialmente alto de orto-isómeros, que está libre de las mencionadas desventajas de los procedimientos del actual estado de la técnica. El procedimiento de la presente invención permite, además, la obtención de poliaminas cuya distribución de

isómeros, con alto contenido de diamina, se puede graduar entre amplios límites.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de poliaminas ricas en orto-isómeros, de la serie difenilmetano, por reacción de anilina con formaldehído, a condensados previos N-sustituídos, eliminación del agua formada en esta reacción, así como en caso dado introducida en forma de solución acuosa de formaldehído, transposición de los condensados previos en presencia de sales de anilina de ácidos fuertes a las correspondientes aminas primarias sustituidas en el núcleo aromático, neutralización del catalizador empleado y ulterior elaboración, en sí conocida, de los productos de reacción así obtenidos, dimensionándose las cantidades de los reactantes y de los mencionados ácidos fuertes, de manera que la cantidad total de la anilina que se emplea corresponda a una proporción molar de anilina/formaldehído de 4:1 hasta 20:1 y la cantidad total de los ácidos fuertes empleados, referido a la cantidad total de la anilina empleada, a una proporción de equivalencia de anilina/ácido de 10:1 hasta 1000:1 que se caracteriza porque como mínimo la mitad de la cantidad total de la anilina a emplear se reúne con el ácido a una mezcla de anilina/sal de anilina, esta mezcla se calienta a una temperatura de 100-200°C y el condensado previo N-sustituído mantenido a una temperatura de 0 hasta 100°C se introduce en esta mezcla y a continuación se termina la transposición del condensado previo a una temperatura dentro del margen de temperaturas entre 100 y 250°C.

Los materiales de partida para el procedimiento de la presente invención son anilina y formaldehído.

En principio, sin embargo, también es posi-

ble emplear otras aminas aromáticas, tales como por ejemplo o- y m-toluidina, o- y m-anisidina, o- y m-fenetidina, N-metil-anilina, N-etilanilina, 2,4-diaminotolueno, así como las mezclas arbitrarias de tales aminas, en lugar de la anilina.

5 El formaldehído se emplea preferentemente en forma de soluciones acuosas de formaldehído. Naturalmente también se pueden emplear sustancias arbitrarias disociadoras de formaldehído bajo las condiciones de reacción.

10 En los catalizadores que se emplean según la presente invención se trata de ácidos hidrosolubles con un valor pKa inferior a 2,5, preferentemente inferior a 1,5. Ejemplos para ésto son el ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido trifluoracético, ácido metansulfónico, ácido trifluormetansulfónico, ácido bencenosulfónico o ácido fosfórico.

15 El catalizador a emplear con preferencia es el ácido clorhídrico. Los mencionados ácidos se pueden emplear 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, si bien ésto es menos preferente.

20 En las bases a emplear para la neutralización de los ácidos se trata preferentemente de bases inorgánicas acuosas, tales como por ejemplo lejía sódica.

25 Para la realización del procedimiento de la presente invención se prepara primeramente, bajo ausencia del catalizador mencionado, de la anilina y del formaldehído un precondensado N-sustituido, es decir, el aminal. Esta reacción se efectúa en el margen de temperaturas entre 0 y 100°C, 30 preferentemente entre 30 y 80°C según los procedimientos cono-

cidos por el actual estado de la técnica. El agua de condensación que así se forma, así como el agua en caso dado introducida en forma de la solución acuosa de formaldehído, se retira a continuación a la formación del aminoral por separación de fases, en caso dado también bajo eliminación a continuación del agua residual, por ejemplo, por destilación en vacío. Por lo general una eliminación del agua residual de estas, una vez efectuada la separación de fases, no es necesaria.

En esta precondensación se emplean los reactantes en cantidades correspondientes a una proporción molar de anilina/formaldehído de como mínimo 2:1. La proporción entre la cantidad total de la anilina empleada en el procedimiento según la presente invención, es decir, inclusive la anilina empleada solo en la segunda etapa junto con el catalizador de ácido, y la cantidad de formaldehído corresponde por lo demás a una proporción molar de anilina:formaldehído de 4:1 hasta 20:1, preferentemente 8:1 hasta 20:1, empleándose aquí como máximo la mitad de la cantidad total de la anilina en la etapa de reacción que conduce primeramente al aminoral. Esto significa que como mínimo la mitad de la cantidad total de la anilina se emplea solo en la segunda etapa de reacción.

El aminoral o bien su solución en anilina en caso dado presente en exceso, obtenida en la primera etapa de reacción, muestra antes de la segunda etapa de reacción, es decir, antes de reunirse con los catalizadores de sal de anilina una temperatura en el margen de 0 hasta 100°C, preferentemente de 30 hasta 80°C.

En la siguiente etapa de reacción del pro-

cedimiento de la presente invención se efectúa la reunión del aminal o bien de su solución en anilina en exceso con una mezcla de anilina-ácido que se ha obtenido por neutralización parcial de una segunda cantidad de anilina con uno de los catalizadores de ácido mencionados como ejemplo.

En esta neutralización parcial se emplea el ácido en cantidades de manera que corresponda a un grado de protonización, referido a todos los átomos de nitrógeno de amina presentes en la mezcla de reacción de 0,1 hasta 10, preferentemente 0,1 hasta 5%. En este balance se han de incluir todos los átomos de nitrógeno de amina presentes, es decir, inclusive aquellos del aminal, así como aquellos de la anilina empleada en exceso en la formación del aminal, así como aquellos de la anilina que se emplea junto con el ácido. Bajo "grado de protonización" se entiende aquí el porcentaje de los átomos de nitrógeno de amina en forma de grupos amonio, es decir, protonizados, referido a la cantidad total de los átomos de nitrógeno de amina.

En la reunión de la anilina parcialmente neutralizada con el componente aminal se mantiene el primero a una temperatura en la zona de 100 hasta 200°C, preferentemente entre 100 y 150°C.

Después de la reunión de ambos componentes se efectúa la transposición del aminal a la poliamida sustituida en el núcleo por calentamiento de la mezcla de reacción a 100-250°C, preferentemente 150-200°C, durante un período de tiempo de unos 5 hasta 300 min.

La selección de la temperatura para la transposición depende esencialmente de la proporción molar de anilina/catalizador seleccionada y del tiempo de residencia

ajustado para la transposición. Con pequeña proporción molar y largos tiempos de residencia se puede seleccionar la temperatura de transposición en el límite inferior del margen que entra en consideración de 100-250°C, mientras a la inversa, especialmente con proporciones molares de anilina/
5 catalizador altas, son convenientes temperaturas de transposición altas. Las temperaturas empleadas principalmente en el procedimiento de la presente invención se encuentran entre 120- 200°C a presión atmosférica o bajo sobrepresión.

10 El procedimiento de la presente invención se puede realizar naturalmente en forma continua y discontinua sirviéndose en ambos casos de los aparatos y dispositivos conocidos. Así se puede efectuar, por ejemplo, la realización continua del procedimiento de la presente invención como sigue:

15 Flujos medidos y regulados de anilina y solución acuosa de formaldehído se hacen reaccionar en un reactor actuado en forma continua dentro del margen de temperatura arriba mencionado al amina N-sustituido. El calor que así se libera se puede mantener en la mezcla de reacción o
20 también evacuar en un intercambiador de calor. La mezcla de reacción bifásica que se forma se separa en un separador de fases a accionar en forma continua. La fase acuosa superior se conduce a la elaboración de las aguas residuales. La fase orgánica inferior se reúne en un ulterior reactor a accionar en
25 forma continua con una corriente calibrada y regulada de una mezcla de anilina/ácido clorhídrico correspondiendo la mezcla mencionada en último lugar con respecto a su composición y su temperatura a las exposiciones más arriba efectuadas. La reacción de transposición se efectúa entonces a continuación en
30 varios reactores conectados consecutivamente cuyas temperaturas

para la reacción de transposición se encuentran dentro del margen de temperaturas arriba mencionadas. El agua que en caso dado se evapora en el margen de temperaturas superior a 100°C o el azeotropo de agua/anilina se conduce al reactor para la formación de aminorales o al separador dispuesto a continuación. Seguidamente se efectúa la elaboración conocida de la mezcla de reacción que se compone esencialmente de la neutralización del catalizador y de la elaboración destilativa de los productos del procedimiento.

Los productos obtenidos según el procedimiento de la presente invención se pueden hacer reaccionar según los métodos conocidos por el actual estado de la técnica con fosgeno a isocianatos. Además, los productos del procedimiento son adecuados para su empleo como reticuladores para epóxidos o para isocianatos modificados.

Los ejemplos a continuación explican la invención. El ácido clorhídrico empleado y la formalina son en ambos casos soluciones acuosas al 30%.

EJEMPLO 1.- (Comparación)

558 g (6 moles) de anilina y 200 g (2 moles) de formalina se reúnen bajo agitación a temperatura ambiente. La temperatura sube a 65°C. Se sigue agitando durante 30 min a 65°C y a esta misma temperatura se separan las fases. La fase orgánica se agrega a una mezcla calentada a 40°C de 1302g (14 moles) de anilina y 40,6 g (0,33 moles) de ácido clorhídrico. Se calienta hasta hervir y se mantiene durante 4 horas bajo reflujo a 128°C. Se neutraliza con 350 cc de lejía sódica al 6%. La fase orgánica separada se calienta en vacío a la temperatura de agua hasta una temperatura en la cabeza de 220°C. El residuo de la destilación representa el producto del procedimiento.

Este contiene 89,1% de diamina. La distribución de isómeros determinada por cromatografía de gas está contenida en la tabla.

EJEMPLO 2.- (Comparación) y 3 (según la presente invención)

5 Se procede análogo al ejemplo 1 con la diferencia de que la mezcla de anilina/ácido clorhídrico no se presenta a 40°C sino a 80°C o bien 120°C. Los análisis figuran en la tabla.

EJEMPLOS 4 - 9.-

10 Se procede análogo al ejemplo 1 según las indicaciones efectuadas en la tabla. Los análisis figuran en la tabla. Según la presente invención se han realizado los ejemplos 7 y 8 con una temperatura de la mezcla de anilina/ácido clorhídrico que se encuentra como mínimo en los 100°C.

15 EJEMPLO 10.-

Se procede análogo al ejemplo 1 y las indicaciones efectuadas en la tabla con la diferencia de que la temperatura del reflujo de la mezcla de reacción ácida se eleva por separación por destilación de agua a 180°C. Después de 60 minutos a 180°C se sigue procediendo como descrito en el ejemplo 1. El análisis figura en la tabla.

EJEMPLOS 11-12.-

25 Se procede análogo al ejemplo 10 con la diferencia de que el punto de ebullición de la mezcla de reacción se eleva por separación por destilación del agua a 185°C. A esta temperatura se mantiene entonces durante 90 minutos o bien 180 minutos. Los análisis figuran en la tabla.

TABLA

	Ejem plo	Pre-reac ción anili na	reac -forma lina	Parte anili- ácido na clor- hídri co	ácida ácido clor- hídri co	Tempera- tura de la mez- cla ani- lina/áci- do clor- hídrico	Propor- ción de diamina	2,2'- diamino tano	2,4'- difenilme- tano	4,4'- difenilme- tano
5		g	g	g	g	°C	%	%	%	%
	1	558	200	1302	40,6	40°C	89,1	4,2	23,9	71,7
	2	558	200	1302	40,6	80°C	87,8	5,3	27,7	66,9
	3	558	200	1302	40,6	120°C	86,8	7,3	32,5	59,9
	4	372	200	1488	40,6	30°C	89,0	4,5	24,3	71,0
	5	930	200	930	40,6	30°C	89,6	3,2	22,1	74,5
10	6	427,8	200	37,2	40,6	40°C	62,7	1,1	15,1	83,6
	7	558	200	2232	40,6	130°C	91,0	7,5	37,0	55,4
	8	465	200	3255	40,6	145°C	91,9	12,2	38,3	49,4
	9	465	200	3255	40,6	40°C	93,2	7,1	28,3	64,5
	10	446	200	1786	11,7	100°C	86,7	11,4	31,1	57,2
	11	465	200	2325	7,3	130°C	88,2	16,8	35,8	47,4
15	12	465	200	2325	3,65	130°C	88,0	18,7	36,0	45,0

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.

20

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de poli-
liaminas ricas en orto-isómeros, de la serie difenilmetano,
por reacción de anilina con formaldehído a precondensados N-
5 sustituidos, eliminación de agua formada en esta reacción así
como del agua introducida en caso dado en forma de solución
acuosa de formaldehído, transposición de los precondensados
en presencia de sales de anilina de ácidos fuertes a las co-
rrespondientes aminas primarias sustituidas en el núcleo aro-
10 mático, neutralización del catalizador empleado y ulterior
elaboración, en si conocida, de los productos de reacción ob-
tenidos, dimensionándose las cantidades de los reactantes y
de los ácidos fuertes mencionados de manera que la cantidad
total de la anilina empleada corresponda a una proporción
15 molar de anilina/formaldehído de 4:1 hasta 20:1 y la cantidad
total del ácido fuerte empleado, referido a la cantidad total
de la anilina que se emplea, a una proporción de equivalencia
de anilina/ácido de 10:1 hasta 1000:1, caracterizado porque
como mínimo la mitad de la cantidad total de la anilina a
20 emplear se reúne con el ácido a una mezcla de anilina/sal de
anilina, esta mezcla se calienta a una temperatura de 100-
200°C y en esta mezcla se introduce el precondensado N-susti-
tuido mantenido a una temperatura de 0 hasta 100°C, y a con-
tinuación se termina la transposición del precondensado a una
25 temperatura dentro del margen de temperaturas entre 100 y
250°C.

2.- Procedimiento para la obtención de poli-
liaminas ricas en orto-isómeros, tal y como queda sustancial-

mente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 24 ENE. 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GÓMEZ AGUIRRE Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

