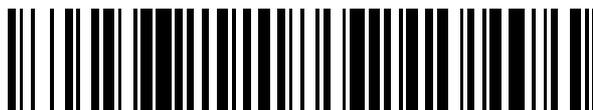


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 343**

51 Int. Cl.:

C07C 209/68 (2006.01)

C07C 211/49 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2007** **E 07743661 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013** **EP 2019092**

54 Título: **Procedimiento para producir poliamina**

30 Prioridad:

19.05.2006 JP 2006139649

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.11.2013

73 Titular/es:

**MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, HIGASHI-SHIMBASHI 1-CHOME MINATO-KU
TOKYO, JP**

72 Inventor/es:

**OHKUBO, TSUNEYUKI y
OHTANI, RIEKO**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 428 343 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir poliamina

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una poliamina, y de forma más específica, a un procedimiento para producir una poliamina tal como diaminodifenilmetano y polimetilen-polifenilén-poliamina.

10 ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

Como en el caso de los procedimientos convencionales para producir una poliamina tal como diaminodifenilmetano y polimetilen-polifenilén-poliamina, también se conoce un procedimiento para reordenar la N,N'-difenilmetilendiamina, que es un condensado de formaldehído y anilina.

15 Se ha propuesto, por ejemplo, un procedimiento en el que la N,N'-difenilmetilendiamina se reordena mediante calentamiento en presencia de un polisiloxano que contiene un grupo ácido sulfónico orgánico, que es un catalizador ácido sólido, para dar un líquido de reacción que contiene diaminodifenilmetano y polimetilen-polifenilén-poliamina, a continuación el líquido de reacción se enfría, el polisiloxano se elimina por filtración y se recupera, y el polisiloxano recuperado se utiliza de nuevo (cf. por ejemplo, el siguiente documento de patente 1).

20 Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa pendiente de examen nº 2006-83103

DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

25 Problemas a resolver

Sin embargo, el procedimiento descrito en el documento de patente 1 tiene un problema porque, en el caso de utilizar repetidas veces el polisiloxano, aunque el deterioro de la actividad catalítica se previene en cierta medida, la prevención de dicho deterioro aún no es industrialmente satisfactoria.

30 Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para producir una poliamina tal como diaminodifenilmetano y polimetilen-polifenilén-poliamina, capaz de prevenir con fiabilidad el deterioro de la actividad catalítica y la disminución en la selectividad, incluso aunque el polisiloxano se utilice repetidas veces.

35 MEDIOS PARA RESOLVER EL PROBLEMA

Para conseguir los objetos anteriores, el proceso para producir una poliamina comprende una etapa de reacción de reordenación de:

40 someter un condensado de anilina y formaldehído a una reacción de reordenación en presencia de un polisiloxano que contiene un grupo ácido sulfónico orgánico, para formar un producto que contiene diaminodifenilmetano, polimetilen-polifenilén-poliamina y un subproducto;

45 una etapa de retirada de producto para retirar parcialmente la disolución de producto en una cantidad de 1 a 90 partes en peso por 100 partes en peso de una disolución de producto; y

50 una etapa de reducción para reducir un área de pico del subproducto hasta un 1,0 % o menos con respecto a un área total de picos de un área de pico del subproducto, un área de pico del diaminodifenilmetano, un área de pico de la polimetilen-polifenilén-poliamina y un área de pico de la anilina cuando el producto se mide mediante cromatografía líquida con un detector UV a una longitud de onda de 200 nm,

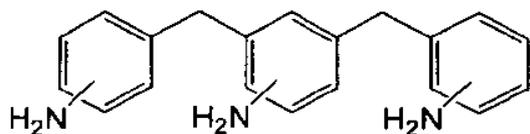
55 en el que la reducción se lleva a cabo calentando la disolución de producto que contiene el polisiloxano remanente tras la etapa de retirada de producto.

Además, en el procedimiento de producción de poliamina de acuerdo con la presente invención, es preferible que el condensado se disuelva en la anilina durante la etapa de reacción de reordenación.

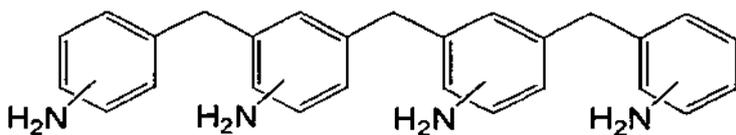
60 Además, en el procedimiento de producción de poliamina de acuerdo con la presente invención, es preferible que el polisiloxano se conforme en forma de una partícula que tenga poros, y un poro que tiene un tamaño de poro de 2 a 50 nm constituya el 20 % en volumen o menos por poro que tiene un tamaño de poro de 0,9 a 50 nm.

Además, en el procedimiento de producción de poliamina de acuerdo con la presente invención, es preferible que el diaminodifenilmetano sea 4,4'-diaminodifenilmetano y/o 2,4'-diaminodifenilmetano; la polimetilen-polifenilén-poliamina es un compuesto representado por la fórmula o fórmulas siguientes (1) y/o (2); y el sub producto es al menos uno seleccionado al menos de N-(4-aminobencil)anilina, N-(2-aminobencil)anilina, N-metil-4,4'-

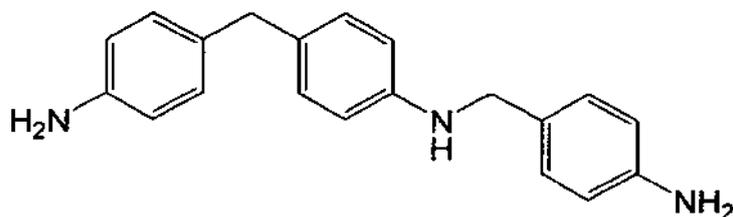
metilendianilina y compuestos representados por las siguientes fórmulas (3) a (5):



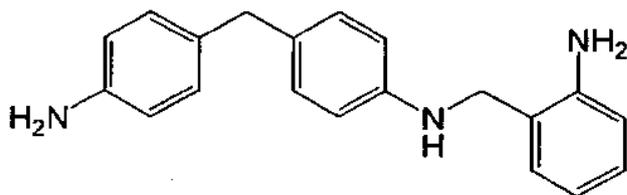
(1)



(2)

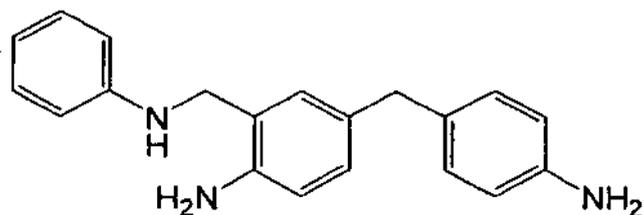


(3)



(4)

5



(5)

EFFECTO DE LA INVENCION

10 De acuerdo con el procedimiento de producción de poliamina de la presente invención incluso aunque el polisiloxano se usa en repetidas ocasiones, se puede prevenir con fiabilidad el deterioro de la actividad catalítica y la disminución en la selectividad. De este modo, se puede producir una poliamina tal como diaminofenilmetano y polimetileno-

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

15 [FIG.1] La Fig. 1 es un diagrama de flujo que ilustra una realización de un procedimiento de producción de poliamina de acuerdo con la presente invención;

[FIG.2] La Fig. 2 muestra un equipo de producción de poliamina para realizar específicamente el procedimiento de producción de poliamina de la Fig. 1;

20 [FIG.3] La Fig. 3 muestra un equipo de producción de poliamina provisto de un dispositivo de filtración, para realizar específicamente el procedimiento de producción de poliamina de la Fig. 1; y

[FIG.4] La Fig. 4 muestra un equipo de producción de poliamina provisto de un baño de reacción catalítica, para realizar específicamente el procedimiento de producción de poliamina de la Fig. 1.

25 REALIZACION DE LA INVENCION

El procedimiento de producción de poliamina de la presente invención incluye una etapa de reacción de

reordenación que somete un condensado de anilina y formaldehído a una reacción de reordenación en presencia de polisiloxano para formar un producto que contiene una poliamina como producto principal y un subproducto; y una etapa de reducción de subproducto para reducir un área de pico del subproducto cuando el producto se mide mediante cromatografía líquida.

5 El condensado de anilina y formaldehído tiene una relación molar de anilina a formaldehído de, por ejemplo, 2:1, y contiene principalmente N,N'-difenílmetilendiamina. Más específicamente, dicho condensado contiene N,N'-difenílmetilendiamina como un componente principal de la reacción en la reacción de condensación, y anilina y/o formaldehído como componente(s) sin reaccionar en la misma.

10 El condensado se obtiene mezclando anilina con una disolución acuosa de formaldehído (formalina) de forma que la anilina esté contenida en una cantidad de 2 partes por mol o más, o preferiblemente de 3 a 6 partes por mol o más, por 1 parte por mol de formaldehído, y condensando estos componentes para dar una mezcla bifásica formada por una capa orgánica y una capa acuosa. A continuación, la capa orgánica y la capa acuosa se separan (separación de líquidos), y la capa orgánica separada se purifica.

15 Tras la purificación, el condensado contiene agua en una cantidad de, por ejemplo, 3 partes en peso o menos, o preferiblemente 1, 5 partes en peso o menos, por 100 partes en peso del condensado. La cantidad de N,N'-difenílmetilendiamina contenida en el condensado es, por ejemplo, de 25 a 100 partes en peso, o preferiblemente de 30 a 70 partes en peso, por 100 partes en peso del condensado.

20 El condensado se puede producir de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo, el procedimiento descrito en el párrafo [0006] de la publicación de patente japonesa pendiente de examen n.º 2006-83103.

25 El polisiloxano tiene un grupo ácido sulfónico orgánico, y es un catalizador, más específicamente, un catalizador ácido sólido, utilizado en la reacción de reordenación del condensado. El polisiloxano contiene una estructura de siloxano (-[SiO]_n-) como cadena principal y un grupo ácido sulfónico orgánico como cadena secundaria unida a un átomo de silicio de la cadena principal.

30 El grupo ácido sulfónico orgánico es, por ejemplo, un grupo hidrocarburo que tiene un grupo ácido sulfónico (-SO₃H), y un extremo del grupo hidrocarburo está unido a un átomo de silicio de la cadena principal, y el otro extremo del mismo está unido a un grupo ácido sulfónico. El grupo hidrocarburo tiene, por ejemplo, de 6 a 20 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen un grupo de hidrocarburo alifático, grupos de hidrocarburo alicíclico y grupos de hidrocarburo aromático. Es preferible un grupo de hidrocarburo aromático tal como un grupo fenilo. El grupo de hidrocarburo puede tener un sustituyente (sustituyente excepto el grupo ácido sulfónico), y los ejemplos del sustituyente incluyen un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo nitro y un grupo hidroxilo. El número de grupos de ácido sulfónico que contiene un grupo de hidrocarburo es, por ejemplo, uno o más, y es usualmente dos o menos. Por lo tanto, la relación de contenido del grupo de ácido sulfónico en el polisiloxano está incluida en el intervalo de, por ejemplo, 0,01 a 3,0 meq/g.

35 El polisiloxano está, por ejemplo, en forma de una partícula, o preferiblemente en forma de una partícula que tiene poros. Más específicamente, dicho polisiloxano está formado a partir de partículas secundarias en el que las partículas primarias están unidas entre sí de forma aleatoria. Los ejemplos de poro en el polisiloxano incluyen microporos formados en la superficie (capa superficial más externa) de la partícula primaria y los huecos formados entre las partículas primarias.

40 Los poros del polisiloxano incluyen poros que tienen un tamaño de poro de 2 a 50 nm en una cantidad de, por ejemplo, 20 % en volumen o menos, preferiblemente 10 % en volumen o menos, o más preferiblemente 5 % en volumen o menos, con respecto a los poros que tienen un tamaño de poro de 0,9 a 50 nm. Incluso más preferiblemente, el polisiloxano está formado de tal manera que los poros que tienen un tamaño de poro de 2 a 50 nm representan sustancialmente el 0 % en volumen con respecto a los poros que tienen un tamaño de poro de 0,9 a 50 nm, esto es, los poros que tienen un tamaño de poro de 2 a 50 nm están ausentes.

45 Los poros que tienen un tamaño de poro de 0,9 a 50 nm están formados por microporos en la superficie de las partículas primarias y los huecos formados entre las partículas primarias, y los poros que tienen un tamaño de poro de 2 a 50 nm están formados por los huecos formados entre las partículas primarias. En general, el microporo en la superficie de la partícula primaria es un poro de tipo microescala, y el hueco entre las partículas primarias es un poro de tipo mesoescala. En otras palabras, los poros en el polisiloxano incluyen el poro de mesoescala en una cantidad de, por ejemplo, 20 % en volumen o menos, preferiblemente 10 % en volumen o menos, o más preferiblemente 5 % en volumen o menos, del volumen total de poros incluyendo los poros de tipo microescala y los poros de tipo mesoescala. Incluso más preferiblemente, el polisiloxano está formado de tal manera que los poros de tipo mesoescala están prácticamente ausentes, esto es, la superficie del polisiloxano tiene poros formados del tipo no mesoescala.

Cuando la relación de volumen del poro (poro mesoescala) que tiene un tamaño de poro de 2 a 50 nm está comprendida en el intervalo anterior, se puede prevenir el deterioro de la actividad catalítica debido al colmatado de los poros con producto durante el uso repetido del polisiloxano, esto es, el deterioro de la actividad catalítica se puede suprimir mejorando la difusibilidad del producto sobre la superficie del polisiloxano.

5 El área superficial específica del polisiloxano que tiene el poro anteriormente mencionado está incluida en el intervalo de, por ejemplo, 400 a 1500 m²/g.

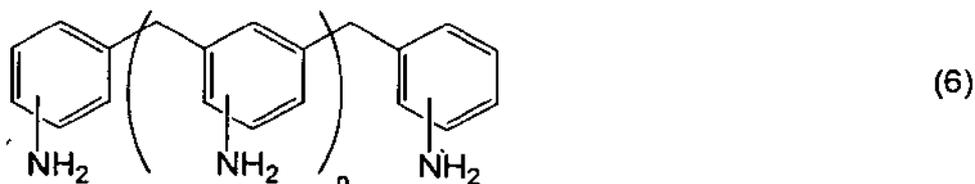
10 En el polisiloxano, el volumen y el área superficial específica del poro que tiene un tamaño de poro de 0,9 a 50 nm se calculan a partir de resultados de medición de la distribución de poros realizada mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno.

15 El polisiloxano se produce, por ejemplo, mediante un procedimiento de sintetizar de forma preliminar un polisiloxano que contiene un grupo de hidrocarburo seguido por una sulfonación del mismo, o bien un procedimiento de hidrolizar un alcóxidosiloxano que contiene un grupo ácido sulfónico orgánico. Preferentemente, el polisiloxano se produce mediante el procedimiento de hidrolizar un alcóxidosiloxano que contiene un grupo ácido sulfónico orgánico. El polisiloxano se puede producir de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo, el procedimiento descrito en los párrafos [0007] a [0011] de la publicación de patente japonesa pendiente de examen n.º 2006-83103.

20 En la presente invención, ejemplos de la poliamina como el producto principal incluyen diaminodifenilmetano y polimetilen-polifenilén-poliamina.

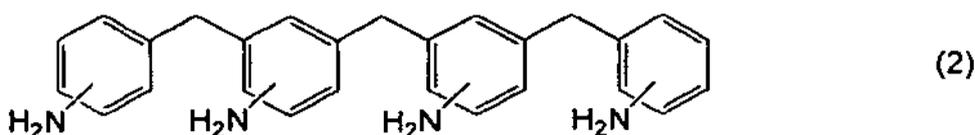
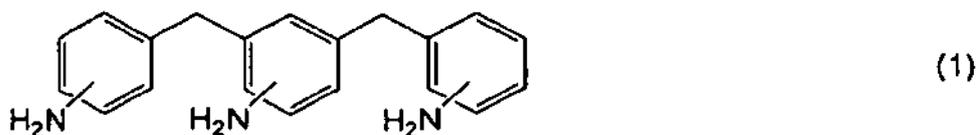
25 Los ejemplos del diaminodifenilmetano incluyen 2,2'-diaminodifenilmetano, 2,3'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-diaminodifenilmetano, 3,4'-diaminodifenilmetano y 4,4'-diaminodifenilmetano. Desde el punto de vista de la orientación, se prefieren 2,4'-diaminodifenilmetano y 4,4'-diaminodifenilmetano. El diaminodifenilmetano puede estar compuesto por los dos tipos de compuestos anteriormente citados.

Los ejemplos de la polimetilen-polifenilén-poliamina incluyen compuestos que tienen una pluralidad de restos anilina representados por la siguiente fórmula general (6):



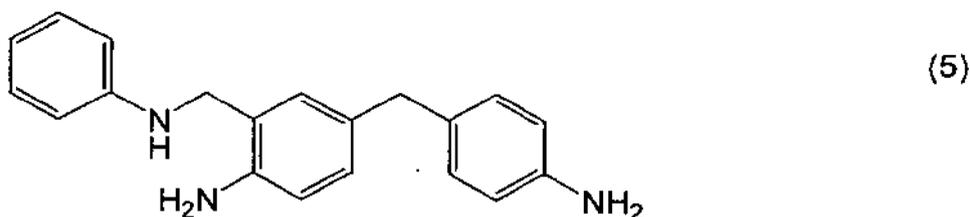
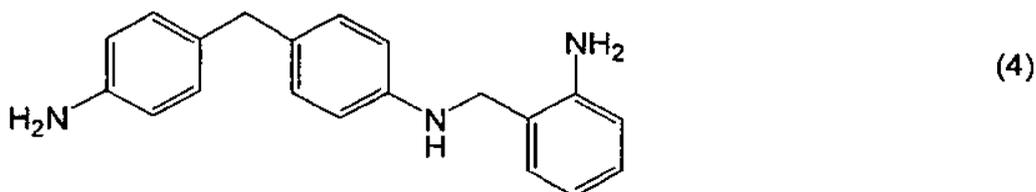
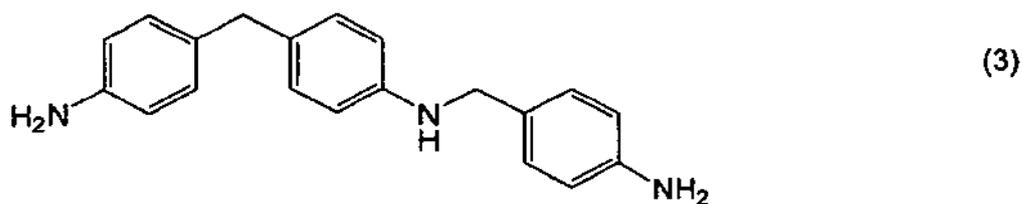
30 (en la que n representa un número entero de uno o más.)

Los ejemplos preferidos de la polimetilen-polifenilén-poliamina incluye compuestos representados por la siguiente fórmula (1) o (2):

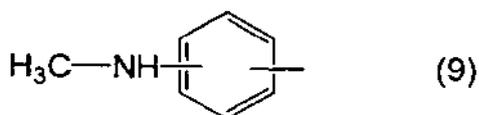
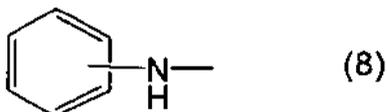
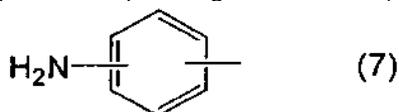


35 La polimetilen-polifenilén-poliamina puede estar compuesta por los dos tipos de compuestos anteriormente citados.

40 En la presente invención, el subproducto es, por ejemplo, un compuesto que tiene un resto anilina, que se produce en medio de la reacción de reordenación desde el condensado al producto principal, y los ejemplos más específicos del mismo incluyen N-(4-aminobencil)anilina, N-(2-aminobencil)anilina, N-metil-4,4'-metilendianilina y compuestos representados por las siguientes fórmulas (3) a (5):



- 5 El subproducto puede estar compuesto de dos o más tipos de los compuestos anteriormente citados.
- El resto anilina en cada uno de los compuestos anteriormente citados incluye un grupo aminofenilo representado por la siguiente fórmula (7); un grupo anilino representado por la siguiente fórmula (8) y un grupo N-metil-aminofenilo representado por la siguiente fórmula (9).



- 10
- 15 La Fig. 1 es un diagrama de flujo que ilustra una realización de un procedimiento de producción de poliamina de acuerdo con la presente invención.

A continuación se describirá una realización del procedimiento de producción de poliamina de acuerdo con la presente invención descrito en referencia a la Fig. 1.

20 En la Fig. 1, en este procedimiento, en primer lugar, un polisiloxano que contiene un grupo ácido sulfónico orgánico se introduce en un recipiente de reacción (S1: etapa de introducción del catalizador).

25 A continuación, en este procedimiento, una disolución (denominada en lo sucesivo como disolución de reacción) que contiene un condensado de anilina y formaldehído se introduce en el recipiente de reacción (S2: etapa de introducción de la materia prima precombinada).

30 Como disolvente para preparar la disolución de reacción, por ejemplo, se utiliza un disolvente capaz de disolver el condensado de anilina y formaldehído, y los ejemplos más específicos del mismo incluyen anilina; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, nonano, decano, ciclohexano y decalina; e hidrocarburos sustituidos con halógeno tales como diclorometano, cloroformo y tetracloruro de carbono. Entre ellos, es preferible la anilina. En el caso de la anilina, el exceso de anilina

- 5 en la reacción de condensación entre anilina y formaldehído se puede usar tal cual como disolvente para preparar la disolución de reacción. Además, cuando la producción de poliamina se repite de forma continuada, dicha anilina se puede utilizar como materia prima del condensado, lo que elimina la necesidad de eliminación del disolvente tras la recuperación, consiguiendo de esta forma una reducción de la carga ambiental.
- 10 La cantidad del condensado en la disolución de reacción es, por ejemplo, de 30 a 10000 partes en peso, o preferiblemente de 40 a 250 partes en peso, por 100 partes en peso de la disolución de reacción.
- 15 La cantidad de disolución de reacción introducida se ajusta de modo que la cantidad de condensado es, por ejemplo, de 100 a 5000 partes en peso, o preferiblemente de 1000 a 5000 partes en peso, por 100 partes en peso de polisiloxano.
- 20 A continuación en este procedimiento, la disolución de reacción se agita para dispersar el polisiloxano en su interior para formar un lecho disperso (lecho en suspensión) de polisiloxano, a la vez que se calienta de forma que el condensado de la disolución de reacción se somete a una reacción de reordenación en presencia de polisiloxano (S3: etapa de precombinación).
- 25 En la etapa de precombinación, la temperatura de calentamiento se configura en el intervalo de, por ejemplo, 50 a 300 °C, preferentemente de 80 a 250 °C, o más preferentemente de 80 a 200 °C. El tiempo de calentamiento también se configura en el intervalo de, por ejemplo, de 0,1 a 40 horas, preferiblemente de 1 a 20 horas, o más preferiblemente de 1 a 10 horas. Además, la presión se configura en el intervalo de, por ejemplo, 0,1 (presión atmosférica) a 30 MPa. Durante el calentamiento, si es necesario, se puede crear una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno y argón. Además, durante el calentamiento, si es necesario, un disolvente a evaporar se puede calentar a temperatura de reflujo.
- 30 En esta etapa de precombinación, por ejemplo, el calentamiento se puede llevar a cabo una pluralidad de veces, o preferiblemente dos veces. Para calentar dos veces, la segunda temperatura de calentamiento se puede configurar para que sea la misma temperatura o una temperatura diferente a la de la primera etapa, o preferiblemente a una temperatura más elevada que la primera temperatura de calentamiento. Cuando la segunda temperatura de calentamiento se configura para que sea superior a la primera, la segunda temperatura de calentamiento se configura de 10 a 140 °C mayor, o preferiblemente de 10 a 70 °C mayor, y más específicamente 30 °C mayor que la primera temperatura de calentamiento. Específicamente, la primera temperatura de calentamiento se configura en el intervalo de, por ejemplo, 50 a 250 °C, preferentemente de 80 a 200 °C, o más preferentemente de 120 a 170 °C, y más específicamente a 160 °C, mientras que la segunda temperatura de calentamiento se configura en el intervalo de, por ejemplo, 80 a 300 °C, preferentemente de 100 a 250 °C, o más preferentemente de 180 a 200 °C, y más específicamente a 190 °C.
- 35 Además, para el segundo calentamiento, el primer tiempo de calentamiento se configura en el intervalo de, por ejemplo, 1 a 20 horas, o preferiblemente de 3 a 15 horas y más específicamente a 6 horas, mientras que el segundo tiempo de calentamiento se configura en el intervalo de, por ejemplo, 1 y 40 horas, o preferiblemente de 6 a 30 horas y más específicamente a 15 horas.
- 40 Los tiempos de calentamiento variables permiten potenciar la eficacia de la reacción de reordenación en la etapa de precombinación.
- 45 La etapa de precombinación permite sustancialmente que todos los condensados se reordenen al producto principal (diaminodifenilmetano y polimetilen-polifenilen-poliamina). En dicha reordenación, principalmente, el enlace entre el grupo metileno y el grupo imino de la N,N'-difenilmetilendiamina, esto es, el enlace carbono-nitrógeno, se rompe para formar un enlace hidrógeno-nitrógeno, y se transfiere adicionalmente al producto principal.
- 50 Tras finalizar la etapa de precombinación, la disolución de reacción se puede enfriar según sea necesario hasta una temperatura de, por ejemplo, 0 a 55 °C, o preferiblemente de 10 a 40 °C.
- 55 A continuación en este procedimiento, una disolución (la misma disolución de reacción que anteriormente) que contiene un condensado de anilina y formaldehído se vierte en la disolución de reacción tras la etapa de precombinación (S4: etapa de introducción de la materia prima).
- 60 La cantidad de disolución de reacción introducida en la etapa de introducción de la materia prima es, por ejemplo, de 10 a 500 partes en peso, o preferiblemente de 50 a 200 partes en peso, y más específicamente 100 partes en peso, por 100 partes en peso de la disolución de reacción tras la etapa de precombinación.
- A continuación, en este procedimiento, el condensado introducido en la disolución de reacción en la etapa de introducción de la materia prima se somete a una reacción de reordenación en presencia de polisiloxano (S5: etapa de reacción de reordenación).

5 Para la reacción de reordenación del condensado del presente documento, por ejemplo, la disolución de reacción en la que se ha dispersado el polisiloxano se calienta en las mismas condiciones de calentamiento que en la etapa de precombinación (S3). Preferentemente, la disolución de reacción se calienta en las mismas condiciones de calentamiento que en el primero de los dos calentamientos de la etapa de precombinación (S3). Cuando la temperatura de calentamiento supera el intervalo anterior, en la disolución de reacción se produce una reacción secundaria de transalquilación, y se producen compuestos pesados. Por lo tanto, disminuye la eficacia de la reacción de reordenación, lo que puede originar un aumento en el tiempo y en el coste para purificar una disolución de producto que se describe más adelante. Por el contrario, cuando la temperatura de calentamiento es inferior al intervalo anterior, disminuye la eficacia de la reacción de reordenación, lo que puede originar un aumento en el tiempo y en el coste para purificar la disolución de producto.

15 En la etapa de reacción de reordenación, el condensado de la disolución de reacción entra en contacto con el polisiloxano, y de forma más específica, con la superficie del polisiloxano (poros principalmente no mesoescala). De esta manera, se forma un producto a partir del condensado, esto es, se forma un producto principal a partir del condensado y también se forma un subproducto (subproducido) a partir del anterior. Una disolución que contiene el producto formado en la etapa de reacción de reordenación se denomina a partir de ahora en el presente documento como una disolución de producto.

20 La eficacia (rendimiento) de la reacción de reordenación del producto principal es, por ejemplo, de 70 a 100 % en moles, o preferiblemente de 80 a 100 % en moles. La eficacia de la reacción secundaria del subproducto es, por ejemplo, de 0 a 30 % en moles, preferiblemente de 0 a 20 % en moles.

25 Tras finalizar la etapa de reacción de reordenación, la disolución de producto se puede enfriar según sea necesario a una temperatura de, por ejemplo, 0 a 55 °C, o preferiblemente de 10 a 40 °C.

30 La eficiencia de la reacción de reordenación se calcula recogiendo una cantidad traza (por ejemplo, 100 µl) de la disolución de producto así enfriada según necesidad (S6: muestreo), y midiendo la disolución de producto recogida mediante cromatografía líquida (procedimiento HPLC, eluato: mezcla de acetonitrilo con agua, columna: columna ODS, dispositivo de detección: detector UV, longitud de onda: 200 nm). En el procedimiento HPLC, se detecta la absorción debida al resto anilina de cada compuesto, y aparece un pico en el cromatograma. Cuando se supone que todos los valores de absorbancia por mol de los productos principales y de los subproductos obtenidos mediante el procedimiento de la cromatografía líquida a una longitud de onda de 200 nm son los mismos, los rendimientos de los respectivos compuestos se calculan como la relación de áreas entre el área de pico del producto principal y la suma total de áreas de pico del producto principal y el área de pico del subproducto.

35 A continuación, en este procedimiento, la disolución de producto tras la etapa de reacción de reordenación se retira parcialmente (S7: etapa de retirada de producto (etapa de extracción)).

40 Para la retirada parcial de la disolución de producto, por ejemplo, se detiene la agitación, la disolución de producto que contiene polisiloxano se deja reposar para que precipite el polisiloxano, y el sobrenadante líquido de la disolución de producto se retira a continuación.

45 La cantidad de disolución de producto retirada es, de 1 a 90 partes en peso, o preferiblemente de 40 a 80 partes en peso, por 100 partes en peso de la disolución de producto (incluyendo la disolución de reacción en la que el condensado se ha reordenado en la etapa de precombinación y la disolución de producto en la que el condensado se ha reordenado en la etapa de reacción de reordenación).

50 La disolución de producto así retirada se purifica mediante un procedimiento de purificación conocido tal como destilación y extracción, para dar un producto principal.

A continuación, en este procedimiento, el área de pico del subproducto medida mediante el procedimiento HPLC se reduce (S8: etapa de reducción de subproducto).

55 Para reducir el área de pico del mismo medida mediante el procedimiento HPLC, se utiliza un procedimiento de calentamiento de una disolución de producto que contiene el polisiloxano remanente tras la etapa de retirada de producto.

60 En el procedimiento de calentamiento, la disolución de producto que contiene el polisiloxano remanente tras la etapa de retirada de producto se calienta en las mismas condiciones de calentamiento que en la etapa de precombinación (S3). Preferentemente, la disolución de producto se calienta en las mismas condiciones de calentamiento que en el segundo de los dos calentamientos de la etapa de precombinación (S3).

Tras completar la etapa de reducción de subproducto mediante calentamiento, la disolución de producto se puede enfriar según sea necesario a una temperatura de, por ejemplo, 0 a 55 °C, o preferiblemente de 15 a 40 °C.

El procedimiento de calentamiento puede reducir la carga ambiental y también reducir de forma fiable el área de pico del subproducto medida mediante el procedimiento HPLC.

5 En la etapa de reducción de subproducto, cuando se mide mediante el procedimiento HPLC, el área de pico del subproducto, con respecto al área total de pico (100 %) del subproducto, un área de pico del diaminodifenilmetano, un área de pico de la polimetilen-polifenilen-poliamina, y un área de pico de la anilina, se reduce a un 1,0 % o menos. En la etapa de reducción de subproducto, la relación de áreas del área de pico del subproducto se reduce a preferiblemente un 0,85 % o menos, o más preferiblemente un 0,30 % o menos. Cuando la relación de áreas supera el intervalo anterior, es difícil evitar lo suficiente el deterioro en la actividad catalítica y la disminución en la selectividad durante el uso repetido de polisiloxano.

10 En otras palabras, cuando se supone que todos los valores de absorbancia por modo de los productos principales y de los subproductos obtenidos mediante el procedimiento HPLC a una longitud de onda de 200 nm son los mismos, el número de moles del resto anilina en el subproducto se reduce a 1,0 % en moles o menos del número total de moles (100 %) de los moles incluido el número de moles del resto anilina en el subproducto, su número de moles en el diaminodifenilmetano, su número de moles en la polimetilen-polifenilen-poliamina, y el número de moles de anilina. Además, en otras palabras, de la hipótesis anterior, la relación de contenido del número de moles del resto anilina en el subproducto se reduce al 0,85 % en moles o menos, o preferiblemente a 0,30 % o menos, en la etapa de reducción de subproducto.

15 El área de pico del subproducto medida mediante el procedimiento HPLC se calcula recogiendo una cantidad traza (por ejemplo, 100 µl) de la disolución de producto enfriada según se requiera (S9: muestreo), y midiendo la disolución de producto recogida mediante el mismo procedimiento HPLC que anteriormente.

20 A continuación, en este procedimiento, cuando la producción de poliamina va a continuar (S10: Sí), cada una de las etapas S4 a S9 (reacción y tratamiento posterior) se realiza de nuevo, y el polisiloxano se utiliza repetidas veces.

25 Por el contrario, cuando la producción de poliamina no va a continuar (S10: NO), esto es, cuando su producción ha finalizado o se ha suspendido, la disolución de producto que contiene polisiloxano se separa mediante separación sólido-líquido para recuperar el polisiloxano, y la disolución de producto así separada mediante separación sólido-líquido se purifica mediante un procedimiento de purificación conocido tal como destilación y extracción, para dar un producto principal (S11: procedimiento de recuperación).

30 De acuerdo con el procedimiento para producir una poliamina, incluso aunque el polisiloxano se utilice repetidas veces, se puede prevenir con fiabilidad el deterioro en la actividad catalítica y la disminución en la selectividad. Por lo tanto, una poliamina tal como diaminodifenilmetano y polimetilen-polifenilen-poliamina, que son productos principales, se pueden producir con un rendimiento elevado y una selectividad excelente durante un periodo de tiempo prolongado.

35 En la descripción anterior, tras la etapa de introducción del catalizador (S1) en la precombinación, se ejecuta la etapa de introducción de la materia prima (S2) en la precombinación. Sin embargo, aunque no se muestra, por ejemplo, la etapa de introducción del catalizador (S1) y la etapa de introducción de la materia prima (S2) se pueden realizar simultáneamente y, en este caso, el polisiloxano y la disolución de reacción se mezclan simultáneamente.

40 En la descripción anterior, la etapa de reducción de subproducto (S8) se realiza tras la etapa de retirada de producto (S7). Cuando se hace esto, si la etapa de reducción de subproducto se realiza mediante calentamiento, una carga del polisiloxano en la etapa de reducción de subproducto se puede reducir y se puede suprimir el deterioro en la actividad catalítica.

45 La realización de la etapa de retirada de producto (S7) puede reducir el contenido (cantidad absoluta) del subproducto, reducir la carga del polisiloxano en la etapa de reducción de subproducto y suprimir el deterioro en la actividad catalítica.

50 Además, en la descripción anterior, se llevan a cabo la etapa de introducción de la materia prima (S2) en la precombinación y la etapa de precombinación (S3). Sin embargo, la etapa de introducción del catalizador (S1) y la etapa de introducción de la materia prima (S4) también se pueden llevar a cabo en ese orden sin llevar a cabo la etapa de introducción de la materia prima precombinada (S2) y la etapa de precombinación (S3). Preferentemente, la etapa de introducción del catalizador (S1) y la etapa de introducción de la materia prima (S4) se ejecutan en ese orden sin llevar a cabo la etapa de introducción de la materia prima precombinada (S2) y la etapa de precombinación (S3). Este procedimiento puede reducir el número de etapas para producir la poliamina, de forma que la poliamina se pueda producir de una forma cómoda.

55 Además, en la descripción anterior, se ha descrito que todos los productos (producto principal y subproducto) se forman a partir del condensado en la etapa de reacción de reordenación (S5). Sin embargo, incluso en un modo en

que parte del condensado permanezca sin someterse a la reacción de reordenación, el condensado remanente se puede retirar junto con el producto en la etapa de retirada de producto (S7).

- 5 A continuación, el procedimiento de producción de poliamina en el que el procedimiento anteriormente mencionado se lleva a cabo usando un equipo específico de producción de poliamina se describirá con referencia a las Figs. 2 a 4.
- En la Fig. 2, el equipo de producción de poliamina 1 incluye un recipiente de reacción 2 provisto de palas agitadoras 3, una línea de suministro 4 y una línea de descarga 5.
- 10 El recipiente de reacción 2 es, por ejemplo, resistente a la presión y está provisto de una camisa, un condensador, un termómetro y una línea de introducción de gas, ninguno de los cuales se muestra.
- Las palas agitadoras 3 están dispuestas para su rotación horizontal en la parte inferior del recipiente de reacción 2.
- 15 La línea de suministro 4 tiene un extremo en el lado corriente abajo (el lado corriente abajo en la dirección del flujo de líquido; lo mismo se aplica en lo sucesivo) insertado en el recipiente de reacción 2, y un extremo en el lado corriente arriba (el lado corriente arriba en la dirección del flujo de líquido; lo mismo se aplica en lo sucesivo) conectada a un equipo productor de condensado que produce un condensado.
- 20 La línea de descarga 5 tiene un extremo en el lado corriente arriba insertado en el recipiente de reacción 2, y un extremo en el lado corriente abajo conectado a un equipo purificador que purifica una disolución de producto. La parte del extremo en el lado corriente arriba de la línea de descarga 5 está provista de un filtro 6.
- 25 La poliamina se produce usando el equipo de producción de poliamina 1 mediante el siguiente procedimiento: Tal como se muestra en las Figs. 1 y 2, en primer lugar, el polisiloxano se introduce en el recipiente de reacción 2 (S1: etapa de introducción del catalizador), y a continuación, una disolución de reacción se alimenta al recipiente de reacción 2 desde la línea de suministro 4 (S2: etapa de introducción de la materia prima precombinada). A continuación, la disolución de reacción se calienta con la camisa, que no se muestra, y se agita mediante las palas agitadoras 3, de forma que el condensado de la disolución de reacción se somete a una reacción de reordenación en presencia de polisiloxano (S3: etapa de precombinación).
- 30 A continuación, la disolución de reacción se alimenta al recipiente de reacción 2 desde la línea de suministro 4 (S4: etapa de introducción de la materia prima), y el condensado de la disolución de reacción introducido en la etapa de introducción de la materia prima se somete a una reacción de reordenación en presencia de polisiloxano (S5: etapa de reacción de reordenación). A continuación, se toma una muestra de la disolución de producto (S6: muestreo), y se calcula la eficacia de la reacción de reordenación para comprobar el rendimiento del producto principal.
- 35 A continuación, la disolución de producto tras la etapa de reacción de reordenación se retira parcialmente mediante la línea de descarga 5 (S7: etapa de retirada de producto).
- 40 A continuación, un área de pico del subproducto medida mediante el procedimiento HPLC se reduce (S8: etapa de reducción de subproducto). A continuación, se recoge la disolución de producto (S9: muestreo), y se calcula una relación de áreas del área de pico del subproducto para confirmar que la relación de áreas es del 1,0 % o menos.
- 45 A continuación, cuando la producción de poliamina va a continuar (S10: Sí), cada una de las etapas S4 a S9 (reacción y tratamiento posterior) se realiza de nuevo, y el polisiloxano se utiliza repetidas veces.
- 50 Por el contrario, cuando la producción de poliamina no va a continuar (S10: NO), la disolución de producto que contiene polisiloxano se recupera de la línea de descarga 5 de la que se ha retirado el filtro 6. La disolución de producto recuperado que contiene polisiloxano se filtra para recuperar el polisiloxano, y la disolución de producto así obtenida como filtrado se purifica, para dar un producto principal (S11: procedimiento de recuperación).
- 55 A continuación, el procedimiento de producción de poliamina en el que el procedimiento anteriormente mencionado se lleva a cabo usando un equipo específico de producción de poliamina provisto de un dispositivo de filtración, se describirá con referencia a la Fig. 3. Los mismos números de referencia se utilizan en cada una de las figuras posteriores para los mismos elementos que anteriormente, y la descripción de los mismos se omite.
- 60 En la Fig. 3, el equipo de producción de poliamina 1 incluye un recipiente de reacción 2 provisto de palas agitadoras 3, una línea de suministro 4, una línea de descarga 5 y un dispositivo de filtración 8.
- El dispositivo de filtración 8 está intercalado en la línea de suministro 4 y también está intercalado en la línea de descarga 5. El dispositivo de filtración 8 incluye un filtro 6. El dispositivo de filtración 8 también está provisto de una camisa y un termómetro, que no se muestran.

- 5 La poliamina se produce en el equipo de producción de poliamina 1 mediante el siguiente procedimiento: Tal como se muestra en las Figs. 1 y 3, en primer lugar, el polisiloxano se introduce en el recipiente de reacción 2 (S1: etapa de introducción del catalizador), y a continuación, una disolución de reacción se alimenta al recipiente de reacción 2 desde la línea de suministro 4 (S2: etapa de introducción de la materia prima precombinada). A continuación, la disolución de reacción se calienta con la camisa en el recipiente de reacción 2 con agitación con las palas agitadoras 3, de forma que el condensado de la disolución de reacción se somete a una reacción de reordenación en presencia de polisiloxano (S3: etapa de precombinación).
- 10 A continuación, la disolución de reacción se alimenta al recipiente de reacción 2 desde la línea de suministro 4 (S4: etapa de introducción de la materia prima), y el condensado de la disolución de reacción introducido en la etapa de introducción de la materia prima se somete a una reacción de reordenación en presencia de polisiloxano (S5: etapa de reacción de reordenación). A continuación, se toma una muestra de la disolución de producto (S6: muestreo), y se calcula la eficacia de la reacción de reordenación para comprobar el rendimiento del producto principal.
- 15 A continuación, la disolución de producto tras la etapa de reacción de reordenación se retira parcialmente (S7: etapa de retirada de producto). Para la extracción parcial de la disolución de producto, en primer lugar, se abre la línea de descarga 5, y a la vez, se cierra la línea de suministro 4. A continuación, la disolución de producto se retira de la línea de descarga 5 en una extensión tal que toda la disolución de producto se retira sustancialmente del recipiente de reacción 2. Con esta retirada, la mayor parte de la disolución de producto se filtra mediante el filtro 6 del dispositivo de filtración 8, de forma que el polisiloxano queda retenido en el filtro 6 y el resto de disolución de producto queda en el dispositivo de filtración 8.
- 20 A continuación, un área de pico del subproducto medida mediante el procedimiento HPLC se reduce (S8: etapa de reducción de subproducto). En el procedimiento de calentamiento, por ejemplo, el polisiloxano del dispositivo de filtración 8 y el remanente de disolución de producto remanente en el dispositivo de filtración 8 se calientan con la camisa del dispositivo de filtración 8. Alternativamente, en el procedimiento de mezclar una gran cantidad de disolvente, por ejemplo, la gran cantidad de disolvente se suministra desde la línea de suministro 4 de forma que el polisiloxano en el dispositivo de filtración 8 y el remanente de disolución de producto que permanece en el dispositivo de filtración 8 se devuelven al recipiente de reacción 2 desde el dispositivo de filtración 8. A continuación, se toma una muestra de la disolución de producto (S9: muestreo), y se calcula una relación de áreas para el área de pico del subproducto para confirmar que la relación de áreas es del 1,0 % o menos.
- 25 A continuación, cuando la producción de poliamina va a continuar (S10: SÍ), cada una de las etapas S4 a S9 (reacción y tratamiento posterior) se realiza de nuevo, y el polisiloxano se utiliza repetidas veces. En la etapa de introducción de la materia prima (S4) en los lotes segundo y posteriores, la disolución de reacción en la etapa de introducción de la materia prima se suministra desde la línea de suministro 4 de forma que el polisiloxano en el dispositivo de filtración 8 y el remanente de disolución de producto que permanece en el dispositivo de filtración 8 se devuelven al recipiente de reacción 2 desde el dispositivo de filtración 8.
- 30 Por el contrario, cuando la producción de poliamina no va a continuar (S10: NO), se hace fluir gas inerte desde el extremo en el lado corriente arriba de la línea de descarga 5 para retirar el remanente de disolución de producto que permanece en el dispositivo de filtración 8 desde el extremo en el lado corriente abajo de la línea de descarga 5. El polisiloxano remanente en el filtro 6 se recupera durante el mantenimiento del dispositivo de filtración 8 (S11: procedimiento de recuperación).
- 35 Cuando la poliamina se produce usando el equipo de producción de poliamina 1, la camisa del recipiente de reacción 2 se utiliza para el calentamiento en la etapa de reacción de reordenación (S5) mientras que la camisa del dispositivo de filtración 8 se utiliza para el calentamiento en la etapa de reducción de subproducto (S8). Por lo tanto, la temperatura de cada etapa de reacción de reordenación (S5) y etapa de reducción de subproducto (S8) se puede ajustar a una temperatura adecuada. Como resultado, se puede mejorar la eficacia energética y el coste de producción.
- 40 En la descripción anterior, el dispositivo de separación capaz de separar el polisiloxano en la disolución de producto se ha ilustrado y descrito con el dispositivo de filtración 8. Sin embargo, esto no está limitado a lo anterior, y también se puede utilizar un separador sólido-líquido como un separador centrífugo o un precipitador.
- 45 A continuación, el procedimiento de producción de poliamina en el que el procedimiento anteriormente mencionado se lleva a cabo usando un equipo específico de producción de poliamina provisto de un baño de reacción catalítica, se describirá con referencia a la Fig. 4.
- 50 En la Fig. 4, el equipo de producción de poliamina 1 incluye un recipiente 2 provisto de palas agitadoras 3, una línea de suministro 4, una línea de descarga 5, una línea de circulación 7 y un baño de reacción catalítica 9.
- 55 El recipiente 2 es el mismo que el recipiente de reacción 2.

Por la línea de circulación 7 circula una disolución de reacción (o una disolución de producto) del recipiente 2 entre el recipiente 2 y el baño de reacción catalítica 9, y está provista de una bomba de recirculación, que no se muestra.

5 El baño de reacción catalítica 9 está intercalado en la línea de circulación 7. El baño de reacción catalítica 9 está lleno de polisiloxano y está provisto de camisa y un termómetro, que no se muestran.

10 La poliamina se produce en el equipo de producción de poliamina 1 mediante el siguiente procedimiento: Tal como se muestra en las Figs. 1 y 4, en el equipo de producción de poliamina 1 provisto del baño de reacción catalítica 9 que se ha llenado previamente con polisiloxano (S1: etapa de introducción del catalizador), una disolución de reacción se alimenta al recipiente de reacción 2 desde la línea de suministro 4 (S2: etapa de introducción de la materia prima precombinada). Posteriormente, se hace circular la disolución de reacción al interior del baño de reacción catalítica 9 impulsado por la bomba de circulación de la línea de circulación 7, y también se calienta mediante la camisa del baño de reacción catalítica 9, de forma que el condensado de la disolución de reacción se somete a una reacción de reordenación (S3: etapa de precombinación).

15 A continuación, la disolución de reacción se introduce en el recipiente 2 desde la línea de suministro 4 (S4: etapa de introducción de la materia prima), y el condensado de la disolución de reacción introducido en la etapa de introducción de la materia prima se somete a una reacción de reordenación en presencia de polisiloxano del baño de reacción catalítica 9 (S5, etapa de reacción de reordenación). A continuación, se toma una muestra de la disolución de producto (S6: muestreo), y se calcula la eficacia de la reacción de reordenación para comprobar el rendimiento del producto principal.

20 A continuación, la disolución de producto tras la etapa de reacción de reordenación se retira parcialmente mediante la línea de descarga 5 (S7: etapa de retirada de producto).

25 A continuación, un área de pico del subproducto medida mediante el procedimiento HPLC se reduce (S8: etapa de reducción de subproducto). Para reducir la relación de área del área de pico del mismo medida mediante el procedimiento HPLC, por ejemplo, el resto de la disolución de producto remanente en el recipiente 2 tras la etapa de retirada de producto se circula entre el baño de reacción catalítica 9 y el recipiente 2 impulsado por la bomba de circulación de la línea de circulación 7, y también se calienta mediante la camisa del baño de reacción catalítica 9, de forma que el condensado en la disolución de producto se somete a una reacción de reordenación (S8: etapa de reducción de subproducto).

30 A continuación, se toma una muestra de la disolución de producto (S9: muestreo), y se calcula una relación de áreas para el área de pico del subproducto para confirmar que la relación de áreas es del 1,0 % o menos.

35 A continuación, cuando la producción de poliamina va a continuar (S10: SÍ), cada una de las etapas S4 a S9 (reacción y tratamiento posterior) se realiza de nuevo, y el polisiloxano se utiliza repetidas veces.

40 Por el contrario, cuando la producción de poliamina no va a continuar (S10: NO), la disolución de producto se recupera desde la línea de descarga 5, y el polisiloxano se recupera durante el mantenimiento del baño de reacción catalítica 9 o similar (S11: procedimiento de recuperación).

45 Cuando la poliamina se produce usando el equipo de producción de poliamina 1, la camisa del recipiente 2 se utiliza para el calentamiento en la etapa de reacción de reordenación (S5) mientras que la camisa del baño de reacción catalítica 9 se utiliza para el calentamiento en la etapa de reducción de subproducto (S8). Por lo tanto, la temperatura de cada etapa de reacción de reordenación (S5) y etapa de reducción de subproducto (S8) se puede ajustar a una temperatura adecuada. Como resultado, se puede mejorar la eficacia energética y el coste de producción.

50 En la descripción anterior, el baño de reacción catalítica 9 se proporciona como lecho empaquetado de polisiloxano. Sin embargo, el baño de reacción catalítica 9 también se proporciona, por ejemplo, como lecho fluidizado de polisiloxano.

55 EJEMPLOS

Aunque en lo sucesivo la presente invención se va a describir detalladamente con referencia a los Ejemplos y al Ejemplo comparativo, la presente invención no está limitada en forma alguna a ninguno de los anteriores.

60 (1) Preparación de un polisiloxano que contiene un grupo ácido sulfónico orgánico

Se preparó un polisiloxano que contiene un grupo ácido sulfónico orgánico de acuerdo con el Ejemplo 1 de la publicación de patente japonesa pendiente de examen n.º 2006-83103. Los detalles se describirán en los siguientes apartados [1-A] y [1-B].

[1-A] Preparación de un alcoxisiloxano que contiene un grupo ácido sulfónico

5 Cien mililitros de cloruro de metileno se introdujeron en un matraz de 300 ml de fondo redondo con dos bocas provisto de embudo de adición, 39,1 g (0,19 moles) de feniltriclorosilano se añadieron a lo anterior, y la mezcla se enfrió con hielo. Posteriormente, 20 ml de una disolución de cloruro de metileno con 37,3 g (0,47 mol) de anhídrido sulfúrico se añadió gota a gota a la disolución de cloruro de metileno con feniltriclorosilano durante aproximadamente 1 hora. Tras la adición gota a gota, la temperatura ambiente se ajustó a 60 °C, y la disolución de cloruro de metileno así añadida se sometió a una reacción de sulfonación a temperatura de reflujo durante 2 horas.

10 A continuación, la temperatura ambiente se ajustó a 60 °C, y se añadieron 46,0 g de etanol gota a gota a la disolución de reacción durante aproximadamente 1 hora con eliminación de cloruro de hidrógeno. A continuación, la temperatura ambiente se ajustó a 100 °C, y el cloruro de metileno se eliminó por destilación. A continuación, se añadieron gota a gota 46,0 g de etanol, la temperatura ambiente se ajustó a 100 °C, y la mezcla añadida se calentó a temperatura de reflujo para someterse a una reacción de etoxilación durante aproximadamente 2 horas. De esta manera, se obtuvieron 162,7 g de una disolución etanólica de etoxisilano que contenía un grupo ácido sulfónico que contenía impurezas.

[1-B] Preparación de polisiloxano

20 La cantidad de 138,0 g de la disolución etanólica de etoxisilano que contenía un grupo ácido sulfónico obtenida en [1-A], 119,0 g (0,57 moles) de tetraetoxisilano y 100 ml de etanol se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 1000 ml con dos bocas provisto de palas agitadoras, y a continuación se mezcló. La cantidad de 24,0 g de agua se añadió gota a gota durante 15 minutos y a continuación se agitó a 60 °C durante 3 horas. La mezcla añadida se dejó enfriar, se añadieron gota a gota a lo anterior 120,0 g de agua durante 1 minuto, y se añadieron adicionalmente 35 ml de una disolución acuosa de amoníaco al 28 % gota a gota a lo anterior. A continuación, la disolución de reacción solidificó rápidamente. La disolución de reacción así solidificada se dejó reposar durante 4 horas, y a continuación, se envejeció a 60 °C durante 3 días. Tras el envejecimiento, el disolvente se eliminó por destilación a 100 °C bajo presión reducida de 1,3 kPa (10 mm Hg), y a continuación se secó para dar un sólido. A continuación, se añadieron 300 ml de ácido clorhídrico 2N al sólido, y la mezcla se agitó durante 30 minutos. Esta operación se repitió dos veces para convertir el grupo ácido sulfónico de nuevo al tipo H⁺. Después del tratamiento con ácido clorhídrico, el producto resultante se lavó con 500 ml de agua de intercambio iónico, y a continuación se secó a 100 °C bajo una presión reducida de 1,3 kPa (10 mm Hg) durante 10 horas. De esta manera, se obtuvieron 55,1 g del polisiloxano que tiene un grupo hidrocarburo que contiene un grupo ácido sulfónico.

35 Cuando el volumen y el área superficial específica del poro del polisiloxano se midieron mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno utilizando un equipo de medición de distribución de poros (ASAP2000, fabricado por Micrometrics Instrument Corporation), se encontró que el área superficial específica era de 464 m²/g. Se encontró que el poro que tenía un tamaño de poro de 0,9 a 50 nm tenía un volumen de 0,21 cm³/g y que el poro que tenía un tamaño de poro de 2 a 50 nm tenía un volumen de 0 cm³/g. Esto es, se descubrió que los poros mesoescala estaban ausentes y que la superficie del polisiloxano tiene formados poros del tipo no mesoescala. La relación de contenido del grupo ácido sulfónico en el polisiloxano fue de 1,42 meq/g.

(2) Preparación de N,N'-difenilmetilendiamina

45 Novecientos gramos de anilina (9,66 mol, reactivo garantizado, fabricado por Kanto Chemical Co, Inc.) se introdujo en un matraz de fondo redondo de 1000 ml y a continuación se enfrió con hielo. La cantidad de 161,0 g de formalina (1,98 mol, disolución de formaldehído al 37 %, reactivo garantizado, fabricado por Kanto Chemical Co, Inc.) se añadió gota a gota al anterior durante aproximadamente 1 hora, y a continuación se agitó adicionalmente durante 3,5 horas. La mezcla agitada se transfirió a un embudo de decantación y a continuación se dejó reposar durante varias horas. A continuación, se retiró del anterior una capa acuosa. La mezcla se agitó adicionalmente a 50 °C bajo una presión reducida de 0,67 kPa (5 mm Hg) durante 3 horas, y el metanol (mezclado como estabilizante en el reactivo de formalina) contenido en el anterior se eliminó por destilación.

55 El análisis mediante RMN ¹³C demostró que la disolución resultante contenía un 37 % en peso de N,N'-difenilmetilendiamina y un 63 % en peso de anilina, y cuando se determinó el contenido en agua, la disolución tuvo una concentración de agua de 1000 ppm.

Ejemplo 1

(3) Producción de poliamina

60 [3-A] Etapa de precombinación

La cantidad de 0,27 g de un polisiloxano que contenía un grupo ácido sulfónico orgánico obtenido en (1) y 20,0 g de disolución de reacción de N,N'-difenilmetilendiamina obtenida en (2) se introdujo en un matraz de fondo redondo de 100 ml provisto de palas agitadoras (S1 y S2 con referencia a la Fig. 1), y la mezcla añadida se calentó a una

velocidad de agitación de 300 rpm y a una temperatura de 160 °C durante 6 horas bajo una atmósfera de nitrógeno, seguido de calentamiento a 190 °C durante 15 horas. A continuación, la mezcla calentada se enfrió a 40 °C, para dar una disolución de reacción que contenía poliamina (S3).

5 [3-B] Etapa de reacción de reordenación (en el primer lote)

Como primer lote, 20,0 g de la misma disolución de reacción que la anterior se vertió sobre la disolución de reacción obtenida en la etapa de precombinación (S4).

10 A continuación, la disolución resultante se calentó a una velocidad de agitación de 300 rpm y una temperatura de 160 °C durante 6 horas bajo una atmósfera de nitrógeno, para someter la N,N'-difenilmetilendiamina a la reacción de reordenación (S5). Posteriormente, la disolución de producto se enfrió a 40 °C y se dejó reposar para precipitar el polisiloxano. A continuación, se retiraron 20,0 g de sobrenadante líquido con jeringa (S7). De los 20 g de sobrenadante líquido así extraídos, 100 µl se analizaron mediante el procedimiento HPLC y se calculó la relación de áreas entre el área de pico del diaminodifenilmetano y la de la polimetilen-polifenilen-poliamina (S6).

Las condiciones análisis mediante HPLC se indican a continuación. Equipo HPLC: LC10A, fabricado por Shimadzu Corporation Eluate: Mezcla de disoluciones A y B (procedimiento de gradiente)

20 Disolución A (80 % en peso de acetonitrilo + 20 % en peso de agua)
 Disolución B (20 % en peso de acetonitrilo + 80 % en peso de agua)
 Condiciones de gradiente
 En la inyección de la muestra: Disolución A: 99 % en peso
 30 minutos después de la inyección de la muestra: Disolución A: 60 % en peso
 50 minutos después de la inyección de la muestra: Disolución A: 60 % en peso
 25 90 minutos después de la inyección de la muestra: Disolución A: 0 % en peso
 100 minutos después de la inyección de la muestra: Disolución A: 0 % en peso
 (Disolución B: 100 % en peso)
 Caudal: 0,8 ml/min
 Columna: ODS-3 (φ4,6 mm x 250 mm, fabricada por GL Science Inc.)
 30 Temperatura de la columna: 40 °C
 Dispositivo de detección: detector UV
 Longitud de onda de medición: 200 nm
 Ensayo: cálculo según el porcentaje de área de pico (%)

35 [3-C] Etapa de reducción de subproducto (en el primer lote)

A continuación, el polisiloxano y la disolución de producto, que permanecen en el reactor, se calentaron a una velocidad de agitación de 300 rpm y una temperatura de 190 °C durante 15 horas, reduciendo de esta forma el área de pico del subproducto medida mediante el procedimiento HPLC (S8). La anilina se calentó a temperatura de reflujo. A continuación, la disolución de producto se enfrió a 40 °C y se dejó reposar para precipitar el polisiloxano. A continuación, se recogieron 100,0 µL de sobrenadante líquido, y el sobrenadante líquido así recogido se analizó mediante el procedimiento HPLC y se calcularon el área de pico de la anilina, el área de pico del producto principal, y el área de pico del subproducto (S9). De esta manera, se calculó la relación de área de pico del subproducto.

45 [3-D] Etapa de reacción de reordenación y etapa de reducción de subproducto (en el segundo y los lotes posteriores)

A continuación, como segundo lote, 20,0 g de la misma disolución de reacción que la anterior se vertió sobre el polisiloxano y la disolución de producto que permanece en el reactor (S4). A continuación, las etapas S4 a S9 se ejecutaron como en el primer lote. Este procedimiento se continuó hasta el vigésimo lote. El muestreo de la etapa S9 se ejecutó solamente en el primer lote, el sexto lote, y desde los lotes décimo a duodécimo.

Las relaciones de área entre el área de pico del producto principal y la del subproducto se enumeraron en la siguiente Tabla 1.

[Tabla 1]

Ejemplo 1		Procedimiento HPLC (longitud de onda de medición: 200 nm)	
N.º de lotes	Tiempo de muestreo	Relación de área de pico del producto principal *1	Relación de área de pico del subproducto *2
		[%área] (vs. área de pico del subproducto + producto principal)	[%área] (vs. área de pico del subproducto + producto principal + anilina)
1	S6	87,8	3,43
	S9	98,7	0,41
2	S6	85,1	2,69
3	S6	86,9	2,39
4	S6	87,6	2,08
5	S6	86,8	2,09
6	S6	86,9	2,13
	S9	99,5	0,15
7	S6	87,6	2,09
8	S6	87,9	2,01
9	S6	87,1	2,00
10	S6	87,6	2,14
	S9	99,5	0,16
11	S6	87,8	2,16
	S9	99,5	0,16
12	S6	85,1	2,06
	S9	99,5	0,18
13	S6	86,9	2,30
14	S6	87,6	-
15	S6	86,8	-
16	S6	86,9	-
17	S6	87,6	-
18	S6	87,9	-
19	S6	87,1	-
20	S6	87,6	-

*1: Relación de área de pico del producto principal = (área de pico del producto principal) / (área de pico del subproducto + área pico del producto principal) x 100

*2: Relación de área de pico del subproducto = (área de pico del subproducto) / (área de pico del subproducto + área de pico del producto principal + área de pico de anilina) x 100

- 5 Como se puede observar en la Tabla 1, aunque el polisiloxano se ha utilizado repetidamente en 19 ocasiones, esto es, incluso aunque la etapa de reacción de reordenación se ejecutó en cada uno de los lotes primero al decimonoveno, en la producción de poliamina en cada etapa posterior, esto es, en la ejecución de la etapa de reacción de reordenación en cada uno de los lotes segundo al vigésimo, la relación de área de pico del producto principal fue tan alta como el 85 % o más, de forma que no se encontró deterioro de la actividad catalítica. Ejemplo comparativo 1
- 10 Los lotes del primero al quinto se trataron de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que la etapa de reducción de subproducto (S8) por calentamiento y la etapa de muestreo (S9) no se ejecutaron en cada uno de los lotes.
- 15 Las relaciones de área entre el área de pico del producto principal y la del subproducto se enumeraron en la siguiente Tabla 2.

[Tabla 2]

Ej. comp.. 1		Procedimiento HPLC (longitud de onda de medición: 200 nm)	
N.º de lotes	Tiempo de muestreo	Relación de área de pico del producto principal *1	Relación de área de pico del subproducto *2
		[% área] (vs. área de pico del subproducto + producto principal)	[% área] (vs. área de pico del subproducto + producto principal + anilina)
1	S6	81,8	2,9
2	S6	71,8	5,3
3	S6	61,5	8,1
4	S6	41,7	13,8
5	S6	26,4	19,1

Ej. comp.. 1		Procedimiento HPLC (longitud de onda de medición: 200 nm)	
N.º de lotes	Tiempo de muestreo	Relación de área de pico del producto principal *1	Relación de área de pico del subproducto *2
		[% área] (vs. área de pico del subproducto + producto principal)	[% área] (vs. área de pico del subproducto + producto principal + anilina)

*1: Relación de área de pico del producto principal = (área de pico del producto principal) / (área de pico del subproducto + área de pico del producto principal) x 100

*2: Relación de área de pico del subproducto = (área de pico del subproducto) / (área de pico del subproducto + área de pico del producto principal + área de pico de anilina) x 100

5 Como se puede observar en la Tabla 2, aunque la etapa de reacción de reordenación se ejecutó en el primer al cuarto lotes, en la producción de poliamina de cada lote posterior, esto es, en la ejecución de la etapa de reacción de reordenación en cada uno de los lotes desde el segundo al quinto, la relación de área de pico del producto principal fue tan baja como el 80 % o menos, y, además, la relación de área de pico del producto principal disminuyó por cada aumento en el número de lotes, de forma que se encontró que la actividad catalítica estaba notablemente deteriorada.

10 Ejemplo 2

Los lotes del primero al vigésimo se trataron de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que la secuencia de la etapa de retirada de producto (S7) y la etapa de reducción de subproducto (S8) se invirtieron, esto es, la etapa de reducción de subproducto (S8) y la etapa de retirada de producto (S7) se ejecutaron en este orden en el Ejemplo 1.

15 Más específicamente, después de la etapa de reacción de reordenación (S5), en primer lugar, se calentaron polisiloxano y la disolución de producto, y a continuación se redujo el área de pico del subproducto (S8). A continuación, la disolución de producto se enfrió y se dejó reposar para precipitar el polisiloxano. A continuación, se recogieron 100,0 µL de sobrenadante líquido, y el sobrenadante líquido así recogido se analizó mediante el procedimiento HPLC y se calcularon el área de pico de anilina, el área de pico del producto principal y el área del pico del subproducto (S9). Posteriormente, se retiraron 20,0 g de sobrenadante líquido con jeringa (S7).

20 A continuación, como segundo lote, 20,0 g de la misma disolución de reacción que la anterior se vertieron sobre el recipiente de reacción (S4). A continuación, las etapas S4 a S9 se ejecutaron como en el primer lote. Este procedimiento continuó hasta el quinto lote. El muestreo en la etapa S9 se ejecutó solamente en el primer lote.

25 Las relaciones de área entre el área de pico del producto principal y la del subproducto se enumeraron en la siguiente Tabla 3.

[Tabla 3]

Ejemplo 2		Procedimiento HPLC (longitud de onda de medición: 200 nm)	
N.º de lotes	Tiempo de muestreo	Relación de área de pico del subproducto *2	Relación de contenido de resto anilina del subproducto *1
		[% área] (vs. área de pico del subproducto + producto principal)	[% área] (vs. área de pico del subproducto + producto principal + anilina)
1	S6	85,3	-
	S9	-	1,0
2	S6	85,7	-
3	S6	85,0	-
4	S6	84,0	-
5	S6	81,3	-

*1: Relación de área de pico del producto principal = (área de pico del producto principal) / (área de pico del subproducto + área de pico del producto principal) x 100

*2: Relación de área de pico del subproducto = (área de pico del subproducto) / (área de pico del subproducto + área de pico del producto principal + área de pico de anilina) x 100

30 Como se puede observar en la Tabla 3, la relación del área de pico del producto principal después de la etapa de reacción de reordenación en cada uno de los lotes segundo y tercero fue tan alto como el 85 % o más, y un uso menos repetido de polisiloxano puede prevenir el deterioro de la actividad catalítica. Sin embargo, en los lotes cuarto y quinto, la relación de área de pico del producto principal fue inferior al 85 %, y se observó un deterioro de la actividad catalítica al usar el polisiloxano tres o más veces (en el tercero o más lotes).

35

Ejemplo 3

5 Cada lote se trató de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que la cantidad de sobrenadante líquido retirado en la etapa de retirada de producto (S7) en cada uno desde los lotes primero al vigésimo se cambió de 20,0 g a 30,0 g, y en que la cantidad de disolución de reacción introducida en la etapa de introducción de la materia prima (S4) en cada uno desde los lotes segundo al vigésimo se cambió desde 20,0 g a 30,0 g en el Ejemplo 1. El muestreo en la etapa S9 se ejecutó solamente en los lotes primero al decimotercero.

10 Las relaciones de área entre el área de pico del producto principal y la del subproducto se enumeraron en la siguiente Tabla 4.

[Tabla 4]

Ejemplo 3		Procedimiento HPLC (longitud de onda de medición: 200 nm)	
N.º de lotes	Tiempo de muestreo	Relación de área de pico del producto principal *1	Relación de área de pico del subproducto *2
		[% área] (vs. área de pico del subproducto + producto principal)	[% área] (vs. área de pico del subproducto + producto principal + anilina)
1	S6	82,0	3,62
	S9	88,2	0,31
2	S6	85,7	2,64
	S9	86,7	0,21
3	S6	87,5	2,06
	S9	86,5	0,17
4	S6	88,1	1,89
	S9	86,3	0,12
5	S6	88,2	1,82
	S9	85,8	0,11
6	S6	89,2	1,61
	S9	85,4	1,00
7	S6	89,4	1,54
	S9	87,8	0,15
8	S6	88,7	1,73
	S9	86,7	0,14
9	S6	88,4	1,62
	S9	86,5	0,11
10	S6	88,9	1,54
	S9	86,2	0,11
11	S6	87,9	1,62
	S9	87,2	0,12
12	S6	89,1	1,66
	S9	87,3	0,12
13	S6	89,3	1,66
	S9	87,3	0,12
14	S6	89,1	1,69
15	S6	89,1	1,68
16	S6	88,9	1,75
17	S6	88,6	1,82
18	S6	88,5	1,86
19	S6	89,1	1,70
20	S6	88,1	1,95

*1: Relación de área de pico del producto principal = (área de pico del producto principal) / (área de pico del subproducto + área de pico del producto principal) x 100

*2: Relación de área de pico del subproducto = (área de pico del subproducto) / (área de pico del subproducto + área de pico del producto principal + área de pico de anilina) x 100

15 Incluso si la etapa de reducción de subproducto (S8) realizada mediante calentamiento se ejecutó mientras el peso (10 g) de la disolución de producto remanente en la etapa de reducción de subproducto (S8) se redujo a la mitad del peso (20 g) del mismo en el Ejemplo 1, la relación de área de pico del producto principal fue tan alta como el 85 % o más, de forma que no se encontró deterioro de la actividad catalítica del polisiloxano.

20 Aunque se proporcionan realizaciones ilustrativas de la presente invención en la descripción anterior, esto solamente tiene fin ilustrativo y no debe interpretarse de manera restrictiva. La modificación y variación de la presente invención

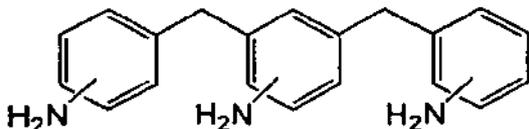
que sea evidente para aquellos expertos en la técnica quedará cubierta por las siguientes reivindicaciones.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

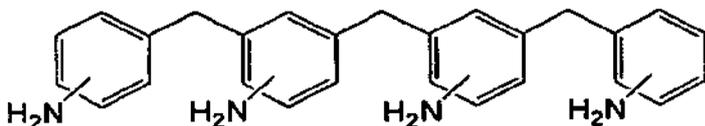
- 5 La poliamina producida mediante el procedimiento de producción de poliamina de la presente invención se utiliza como materia prima tal como poliuretano.

REIVINDICACIONES

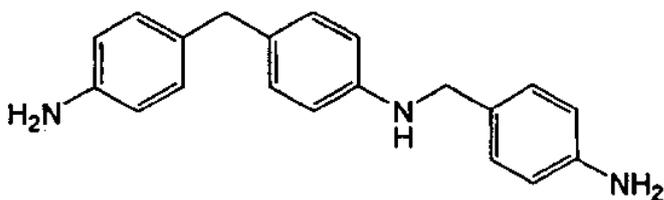
1. Un procedimiento para producir una poliamina que comprende una etapa de reacción de reordenación de:
 5 someter un condensado de anilina y formaldehído a una reacción de reordenación en presencia de un polisiloxano que contiene un grupo ácido sulfónico orgánico, para formar un producto que contiene diaminodifenilmetano, polimetilen-polifenilen-poliamina y un subproducto;
 una etapa de retirada de producto para retirar parcialmente la disolución de producto en una cantidad de 1 a 90 partes en peso por 100 partes en peso de una disolución de producto; y
 10 una etapa de reducción para reducir un área de pico del subproducto hasta un 1,0 % o menos con respecto a un área total de picos de un área de pico del subproducto, un área de pico del diaminodifenilmetano, un área de pico de la polimetilen-polifenilen-poliamina y un área de pico de la anilina cuando el producto se mide mediante cromatografía líquida con un detector UV a una longitud de onda de 200 nm,
 en el que la reducción se lleva a cabo calentando la disolución de producto que contiene el polisiloxano remanente tras la etapa de retirada de producto.
- 15 2. El procedimiento para producir una poliamina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el condensado se disuelve en anilina en la etapa de reacción de reordenación.
- 20 3. El procedimiento para producir una poliamina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que:
 el polisiloxano se conforma en forma de una partícula con poros, y
 un poro con un tamaño de poro de 2 a 50 nm es el 20 % en volumen o menos por un poro con un tamaño de poro de 0,9 a 50 nm.
- 25 4. El procedimiento para producir una poliamina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que:
 el diaminodifenilmetano es 4,4'-diaminodifenilmetano y/o 2,4'-diaminodifenilmetano;
 la polimetilen-polifenilen-poliamina es un compuesto representado por la(s) siguiente(s) fórmula(s) (1) y/o (2); y
 el subproducto es al menos uno seleccionado de N-(4-aminobencil)anilina, N-(2-aminobencil)anilina, N-metil-4,4'-metilendianilina y compuestos representados por las siguientes fórmulas (3) a (5):



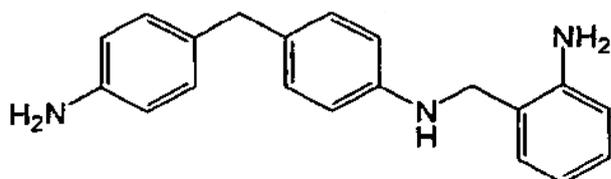
(1)



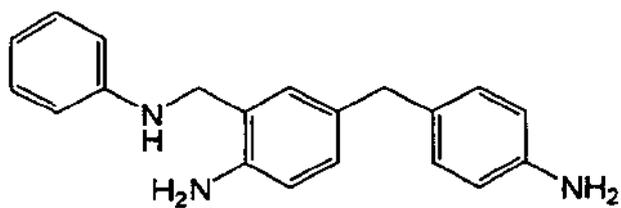
(2)



(3)



(4)



(5)

FIG. 1

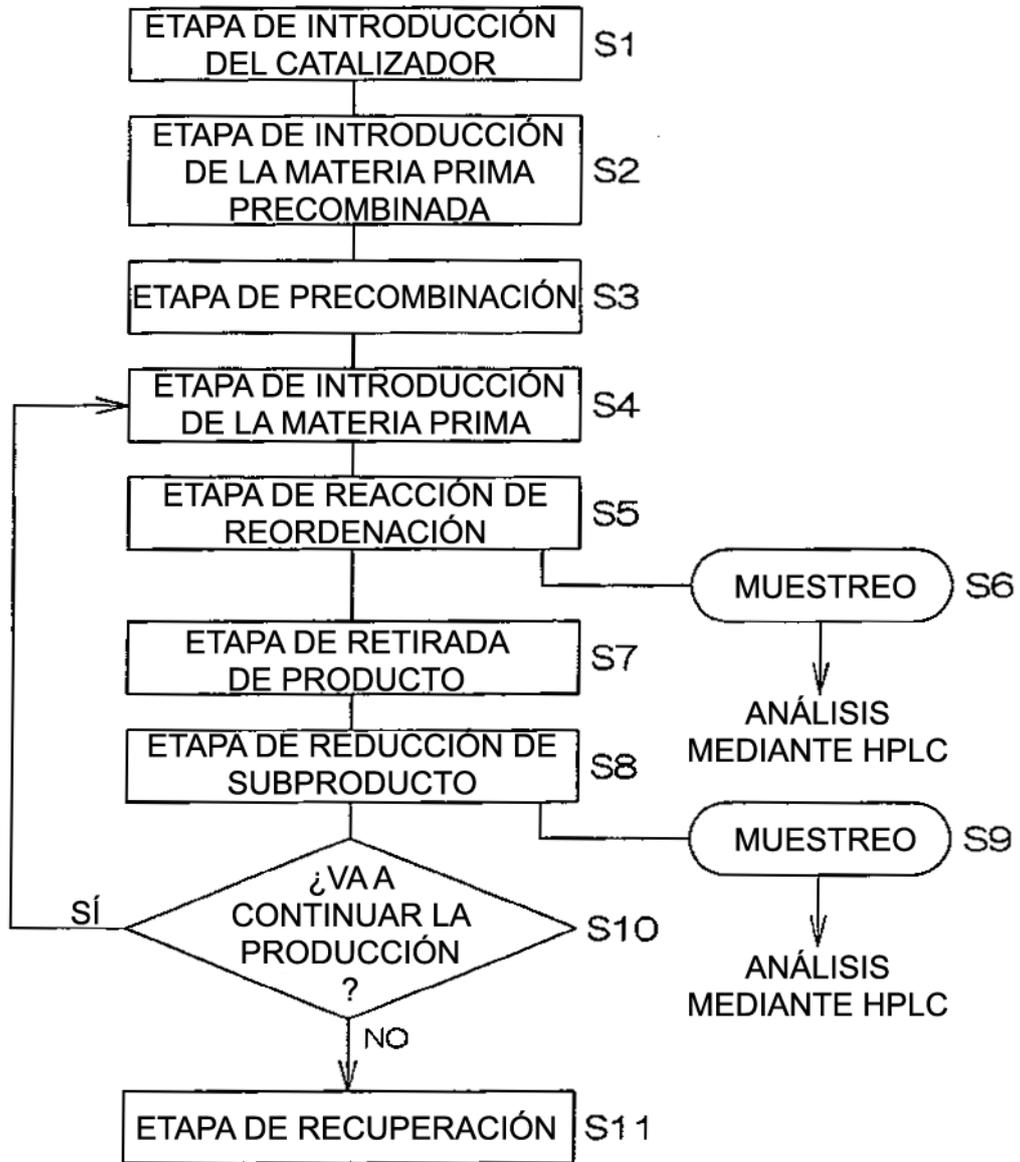


FIG. 2

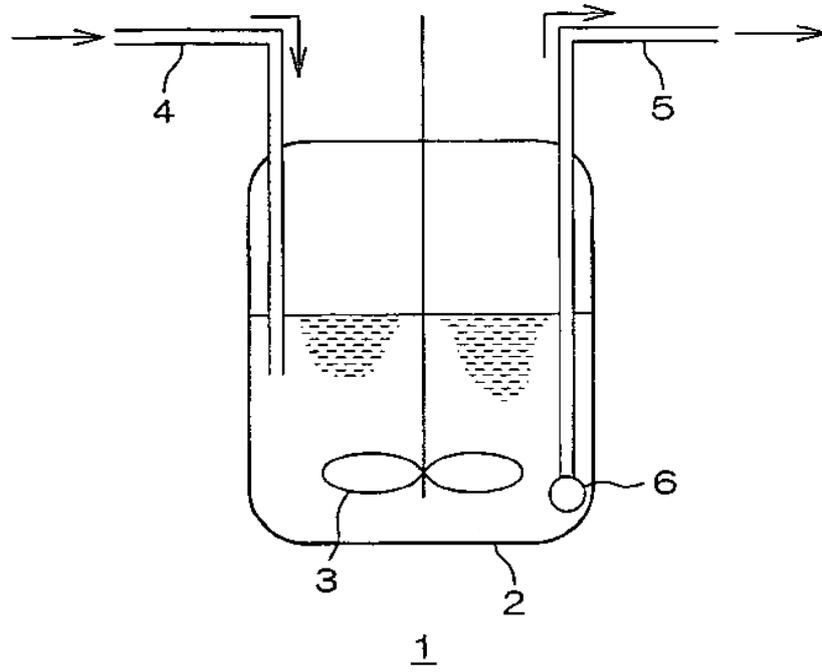


FIG. 3

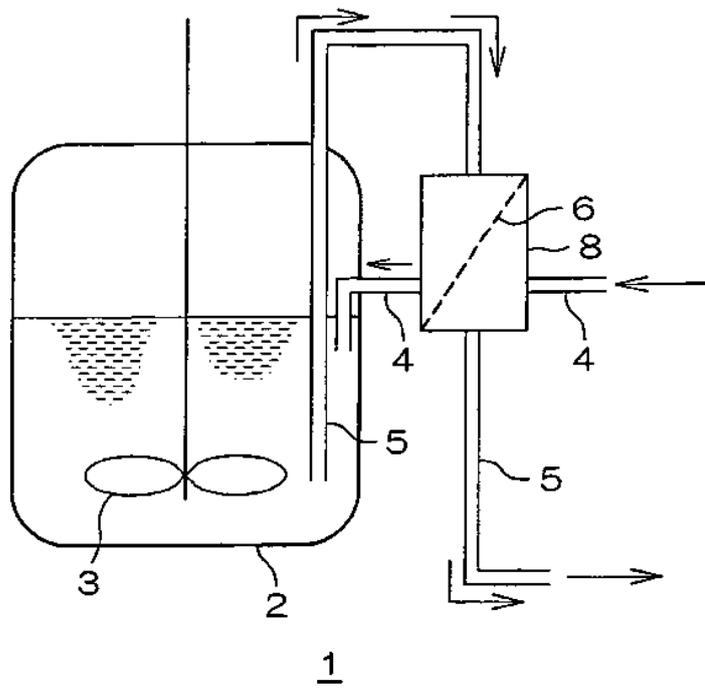


FIG. 4

