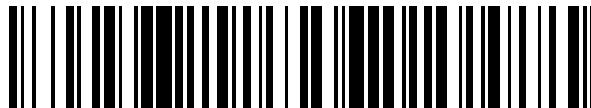


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 529**

51 Int. Cl.:

**C07C 209/60** (2006.01)

**C07C 209/78** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2009** **E 09764227 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2013** **EP 2379486**

54 Título: **Procedimiento para la producción de polifenilpoliaminas con puente de metileno**

30 Prioridad:

**22.12.2008 EP 08172566**

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

**02.01.2014**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (100.0%)  
500 Huntsman Way  
Salt Lake City, UT 84108, US**

72 Inventor/es:

**MITCHELL, CHRISTOPHER, JOHN;  
CORMA CANOS, AVELINO;  
CARR, ROBERT, HENRY y  
BOTELLA ASUNCION, PABLO**

74 Agente/Representante:

**ZUAZO ARALUZE, Alexander**

**ES 2 436 529 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).

**PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIFENILPOLIAMINAS CON PUENTE DE METILENO****DESCRIPCIÓN**

5

La presente invención se refiere a procedimientos para la producción de polifenilpoliaminas con puente de metileno, tales como isómeros de diaminodifenilmetano, y homólogos superiores o polímeros superiores del mismo, en particular 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano y/o 2,2'-diaminodifenilmetano. Los procedimientos aplican una reacción catalítica, y usan anilina y formaldehído como productos base.

10

El diaminodifenilmetano (MDA) es un producto intermedio para la preparación de resinas epoxídicas, así como para la preparación de diisocianato de difenilmetano (MDI) que, a su vez, es un reactivo para la producción de polímeros a base de uretano/urea. El diaminodifenilmetano, y más en general las polifenilpoliaminas con puente de metileno, se preparan normalmente a partir de anilina, o a partir de derivados de anilina, haciéndolos reaccionar con formaldehído en presencia de una disolución de un ácido fuerte tal como, por ejemplo, ácido clorhídrico, sulfúrico o fosfórico. Fuentes bibliográficas que describen este tipo de síntesis son: J. Am. Chem. Soc. 57, 888, 1975; Chem. Tech., noviembre de 1984, 670; Kirk Othmer, vol. II, 3ª edición, 338-348.

15

20

Para reducir las desventajas de los ácidos fuertes usados durante el procedimiento, se han sugerido varios catalizadores para catalizar la reacción del condensado de anilina y formaldehído, también denominado aminal, para dar polifenilpoliaminas con puente de metileno. Se sugirieron algunos catalizadores, tales como tierra de diatomeas, arcillas o zeolitas, pero se ven afectados por una actividad insuficiente o tiempos de servicio demasiados cortos, tal como se expone en el documento US6410789. El uso de diferentes zeolitas en una reacción de una etapa para la producción de polifenilpoliamina con puente de metileno, más particularmente MDA, se da a conocer en el documento US6380433. En el documento US4039580, se describe un procedimiento de dos etapas, en el que un condensado deshidratado, proporcionado por condensación de anilina y formaldehído, se hace reaccionar en primer lugar para dar aminobencilaminas mediante una primera reacción catalizada, tras lo cual se hace reaccionar adicionalmente para dar polifenilpoliamina con puente de metileno. Los catalizadores para ambas reacciones catalíticas son tierras de diatomea, arcillas o zeolitas.

25

30

Además, durante la conversión de aminal en MDA, se produce una reacción secundaria, formándose el denominado MDA N-metilado. Los grupos N-metilados no pueden transformarse en isocianatos, y por tanto pueden afectar negativamente a la provisión de poliuretano o poliurea, cuando se hacen reaccionar poli o diisocianatos con compuestos reactivos con isocianato.

35

La selectividad de varios catalizadores, adecuados para proporcionar polifenilpoliamina con puente de metileno, y su tendencia a catalizar la conversión de aminal en MDA N-metilado, se describe en "Amorphous aluminosilicate catalysts for hydroxylation of aniline and phenol" de C. Perego *et al.* publicado en Applied Catalysis A: general 307 (2006) 128-136. También el documento "Replacing HCl by solid acid in the industrial processes: synthesis of diamino diphenyl methane (DADPM) for producing polyurethanes", de A. Corma *et al.*, chemical communication 2004, página 2008-2010, describe estos rasgos distintivos para diferentes catalizadores adecuados.

40

Un requisito adicional de los catalizadores cuando se usan en procedimientos industriales es su vida útil y duración. Los catalizadores tienen normalmente la tendencia a obstruirse o desactivarse a lo largo del tiempo. Se requiere limpieza del lecho de catalizador para recuperar el catalizador. Tal limpieza requiere que se detenga el procedimiento o al menos que se saque el lecho de catalizador del flujo de procedimiento. Tal mantenimiento provoca no sólo trabajo y costes adicionales, sino que también puede provocar desgaste del lecho de catalizador y puede provocar pérdidas de rendimiento.

45

50

El documento US 2005/101801 A1 da a conocer la preparación de diaminodifenilmetano y sus homólogos superiores, para la producción de poliisocianatos, que comprende proporcionar a anilina y formaldehído un catalizador sólido heterogéneo de zeolitas deslaminadas y/o catalizadores de silicato metálico.

55

El documento US 4 039 581 da a conocer un procedimiento para la preparación de di(aminofenil)metanos haciendo reaccionar anilina y formaldehído, deshidratando la mezcla y calentando con un catalizador sólido.

60

El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento o método para proporcionar polifenilpoliaminas con puente de metileno, en particular isómeros de diaminodifenilmetano, y homólogos superiores del mismo o polímeros superiores del mismo, que proporciona una duración y vida útil más prolongadas al lecho o lechos de catalizador usados. El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento o método para proporcionar polifenilpoliaminas con puente de metileno, en particular isómeros de diaminodifenilmetano, y homólogos superiores del mismo o polímeros superiores del mismo, que requieren menos intervenciones de mantenimiento para limpiar el lecho o lechos de catalizador.

65

Algunos procedimientos según la presente invención tienen la ventaja de que puede obtenerse un contenido en

diamina en las polifenilpoliaminas con puente de metileno proporcionadas en el intervalo del 30% p al 85% p. En el caso preferido de diaminodifenilmetano (MDA), la cantidad total de 4,4'-MDA puede estar preferiblemente en el intervalo de más del 75% p, siendo el % p con respecto al peso total de diaminas totales presentes.

5 Algunos procedimientos según la presente invención tienen la ventaja de que el procedimiento puede ejecutarse usando cantidades relativamente bajas de anilina en comparación con la cantidad de formaldehído, es decir, que puede ejecutarse con una baja razón molar de anilina con respecto a formaldehído (a continuación en el presente documento denominada razón en moles de A/F) para proporcionar el condensado. Algunos procedimientos según la presente invención tienen la ventaja de que el procedimiento no requiere necesariamente cambiar la A/F inicial, tal como se usa para proporcionar el condensado, durante todo el procedimiento. Algunos procedimientos según la presente invención tienen la ventaja de que puede generarse una baja cantidad total de grupos N-metilo en las polifenilpoliaminas con puente de metileno proporcionadas.

15 Algunas o todas estas ventajas pueden obtenerse usando un procedimiento según la presente invención.

Según un primer aspecto de la presente invención, un procedimiento para proporcionar polifenilpoliaminas con puente de metileno a partir de anilina y formaldehído según la presente invención comprende las etapas posteriores de

20 a) condensar anilina y formaldehído, proporcionando un condensado;

b) hacer reaccionar, en una primera etapa de reacción catalítica, dicho condensado sobre un catalizador sólido que se elige del grupo que consiste en arcillas, silicatos, sílices-alúminas y resinas de intercambio iónico, mediante lo cual se proporciona una mezcla de productos intermedios, comprendiendo la mezcla de productos intermedios aminobencilaminas;

25 c) convertir, en una etapa de reacción catalítica posterior, dicha mezcla de productos intermedios en polifenilpoliaminas con puente de metileno en presencia de un catalizador sólido posterior que se elige del grupo que consiste en zeolitas, zeolitas deslaminadas y materiales mesoporosos ordenados, proporcionando de ese modo dichas polifenilpoliaminas con puente de metileno.

30 La expresión "polifenilpoliaminas con puente de metileno" incluye tanto isómeros de diaminodifenilmetano como homólogos superiores del mismo o polímeros superiores del mismo. El procedimiento en particular es adecuado para proporcionar isómeros de diaminodifenilmetano tales como 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano y/o 2,2'-diaminodifenilmetano.

35 La condensación de anilina y formaldehído y la conversión del condensado, también denominado condensado neutro y a menudo denominado "aminal", pueden ejecutarse en la misma etapa, pero son preferiblemente dos etapas distintas, consecutivas.

40 La condensación de la anilina y el formaldehído se obtiene preferiblemente mediante reacción de anilina y formaldehído en ausencia de un catalizador a una temperatura de reacción dentro del intervalo de aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C. Tras completarse la reacción, puede eliminarse el agua en exceso mediante una variedad de medios tales como separación física, destilación etc. La razón molar de anilina con respecto a formaldehído, es decir, la razón en moles de A/F se elige en el intervalo de 2 a 3,5, preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 3,5, tal como en el intervalo de 2,5 a 3,2, por ejemplo en el intervalo de 2,5 a 3.

45 En general, se encontró que cuanto menor sea la razón de A/F usada, mayor será el peso molecular de las especies que están formándose. A medida que se usan cantidades progresivamente mayores de anilina, se aumenta progresivamente el rendimiento de aminal, mientras que la cantidad de especies de peso molecular superior disminuye.

50 Puede emplearse formaldehído en cualquiera de sus formas disponibles comercialmente. Por tanto, pueden emplearse formalina, paraformaldehído, disoluciones de formaldehído en metanol estabilizadas, gas etc.

55 Las condiciones para la conversión del condensado en una mezcla de productos intermedios incluyen una temperatura de reacción dentro del intervalo de aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C y más preferiblemente dentro del intervalo de aproximadamente 30°C a aproximadamente 70°C. La presión no es particularmente crítica con respecto al procedimiento. Sin embargo, la presión debe ser suficiente para proporcionar condiciones de reacción de fase líquida. Por tanto, pueden emplearse preferiblemente presiones que oscilan entre 0,1 y 5 MPa.

60 La conversión de la mezcla de productos intermedios en polifenilpoliaminas con puente de metileno, tales como isómeros de diaminodifenilmetano, y homólogos superiores del mismo o polímeros superiores, según la presente invención, se lleva a cabo mediante reacción de la mezcla de productos intermedios con uno o más catalizadores, con una temperatura de reacción dentro del intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 250°C, y más

preferiblemente dentro del intervalo de aproximadamente 100°C a aproximadamente 200°C. La temperatura de reacción es superior a la usada para la conversión del condensado. La presión no es particularmente crítica con respecto al procedimiento. Sin embargo, la presión debe ser suficiente para proporcionar condiciones de reacción de fase líquida. Por tanto, pueden emplearse presiones que oscilan entre 0,1 y 5 MPa.

5 Según algunas realizaciones de la presente invención, el catalizador usado en la primera etapa de reacción catalítica para proporcionar las mezclas de productos intermedios puede elegirse del grupo que consiste en material de silicato laminar y arcillas.

10 Los ejemplos de tales materiales preferidos incluyen caolinitas, montmorillonitas, hectoritas, sepiolitas y atapulgitas.

La reacción catalítica a la que se hace referencia en la etapa b) es transferir el condensado para dar aminobencilaminas, tales como 2-aminobencilanilina y 4-aminobencilanilina (también denominadas 2-ABA, 4-ABA, respectivamente) y homólogos superiores.

15 La conversión de condensado en la mezcla de productos intermedios que comprende aminobencilaminas se ejecuta preferiblemente de manera que al menos el 90% p del aminal del condensado neutro se convierte en aminobencilaminas. Preferiblemente el 70% p de la mezcla de productos intermedios son aminobencilaminas.

20 La mezcla de productos intermedios comprende preferiblemente sólo hasta el 0,5% p de sustancias N-metiladas.

La mezcla de productos intermedios comprende preferiblemente sólo hasta el 20% p de polifenilpoliaminas con puente de metileno, tales como 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano y/o 2,2'-diaminodifenilmetano.

25 La conversión del condensado en una mezcla de productos intermedios puede llevarse a cabo de manera discontinua, semicontinua o continua. Preferiblemente pueden emplearse reactores de lecho fijo. La forma de las partículas de catalizador puede variarse según la configuración de reactor preferida, y puede incluir partículas microesferoidales, gránulos, productos extruidos, aglomerados, etc. La reacción también puede llevarse a cabo usando uno o más tipos de reactor y catalizador en combinación.

30 Los catalizadores formados pueden incluir un aglutinante, tal como sílice, sílice-alúmina y alúmina.

35 Para la configuración de reactor de lecho fijo preferida, la velocidad espacial horaria en peso (WHSV) para la conversión del condensado en la mezcla de productos intermedios puede estar preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 10 por hora. Velocidad espacial horaria en peso (WHSV) es el flujo de masa por hora por unida de masa de catalizador.

40 En la segunda etapa catalítica, preferiblemente, el catalizador sólido usado en la conversión de las mezclas de productos intermedios en polifenilpoliaminas con puente de metileno es una zeolita, una zeolita deslaminada o un material mesoporoso ordenado. Según algunas realizaciones de la presente invención, el catalizador posterior puede elegirse del grupo que consiste en zeolita beta, zeolita deslaminada ITQ2, zeolita deslaminada ITQ18 y el material mesoporoso ordenado MCM-41.

45 El catalizador usado para la conversión de la mezcla de productos intermedios en polifenilpoliaminas con puente de metileno, tales como isómeros de diaminodifenilmetano, y homólogos superiores del mismo o polímeros superiores es preferiblemente un catalizador del grupo de una variedad de catalizadores de ácido heterogéneos, incluyendo zeolitas, zeolitas deslaminadas y materiales mesoporosos ordenados. Los ejemplos de zeolitas que pueden usarse dentro del alcance de la presente invención incluyen mordenita, faujasita, zeolita Y, MCM22, ERB-1 y beta. Ejemplos de zeolitas deslaminadas que pueden usarse son ITQ2, ITQ6, ITQ18 e ITQ20. La clase de materiales mesoporosos ordenados incluye MCM-41, MCM-48, SBA-15 y MCM-56. Catalizadores preferidos son zeolita beta y las zeolitas deslaminadas ITQ2 e ITQ18, y el material mesoporoso ordenado MCM-41.

50 La reacción de la mezcla de productos intermedios para dar polifenilpoliaminas con puente de metileno, tales como isómeros de diaminodifenilmetano, y homólogos superiores del mismo o polímeros superiores, según la presente invención, puede llevarse a cabo de manera discontinua, semicontinua o continua. Preferiblemente pueden emplearse reactores de lecho fijo. La forma de las partículas de catalizador puede variarse según la configuración de reactor preferida, y puede incluir partículas microesferoidales, gránulos, productos extruidos, aglomerados, etc. La reacción también puede llevarse a cabo usando uno o más tipos de reactor y catalizador en combinación.

60 Los catalizadores formados pueden incluir un aglutinante, tal como sílice, sílice-alúmina y alúmina.

65 Para la configuración de reactor de lecho fijo preferida, la velocidad espacial horaria en peso (WHSV) para la conversión de la mezcla de productos intermedios en polifenilpoliaminas con puente de metileno sobre un reactor de lecho fijo puede estar preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 10 por hora. Velocidad espacial horaria en peso (WHSV) es el flujo de masa por hora por unida de masa de catalizador.

La conversión de la mezcla de productos intermedios que comprende aminobencilaminas en polifenilpoliaminas con puente de metileno, se ejecuta preferiblemente de manera que al menos el 99% p de las aminobencilaminas de la mezcla de productos intermedios se convierte en polifenilpoliaminas con puente de metileno. Cuando van a proporcionarse isómeros de diaminodifenilmetano tales como 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano y/o 2,2'-diaminodifenilmetano, preferiblemente del 50 al 80% p de las polifenilpoliaminas con puente de metileno son 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano o 2,2'-diaminodifenilmetano. Más preferido, al menos el 60% p de las polifenilpoliaminas con puente de metileno son 4,4'-diaminodifenilmetano.

Las polifenilpoliaminas con puente de metileno comprenden preferiblemente sólo hasta el 0,5% p de compuestos N-metilados.

Esta reacción catalítica posterior convierte estas aminobencilaminas en polifenilpoliaminas con puente de metileno, tales como por ejemplo isómeros de diaminodifenilmetano tales como 4,4'-diaminodifenilmetano (también conocido como 4,4'-MDA o p,p'-MDA), 2,4'-diaminodifenilmetano (también conocido como 2,4'-MDA u o,p'-MDA) y/o 2,2'-diaminodifenilmetano (también conocido como 2,2'-MDA u o,o'-MDA) . Estas polifenilpoliaminas con puente de metileno, tales como por ejemplo diaminodifenilmetano, pueden usarse para proporcionar di o poliisocianatos, mediante fosgenación de las polifenilpoliaminas con puente de metileno.

La concentración de isómeros de diaminodifenilmetano tales como 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano y/o 2,2'-diaminodifenilmetano puede determinarse usando rutinas y equipo analítico disponibles convencionales, bien conocidos en la técnica.

Una reacción secundaria durante el procedimiento es la formación de compuestos que comprenden grupos N-metilo. Aunque el solicitante no desea restringirse a ninguna teoría, se cree que los compuestos N-metilados se forman en particular cuando tanto aminobencilaminas como aminaes están presentes en la misma reacción, catalizándose la reacción por un catalizador sólido.

Estos grupos N-metilados no pueden transformarse en grupos isocianato mediante fosgenación, y su presencia en el di o poliisocianato resultante altera la reacción de uso de los di o poliisocianatos con grupos reactivos para proporcionar poliuretano.

Por tanto, el procedimiento según la invención incluye una conversión catalítica de dos etapas de condensado en polifenilpoliaminas con puente de metileno.

Aunque el motivo detrás de esto no está claro, se encontró que la combinación del uso de un catalizador sólido del grupo que consiste en arcillas, silicatos, sílices-alúminas y resinas de intercambio iónico, para proporcionar mezclas de productos intermedios que comprenden aminobencilaminas y después de eso el uso de un catalizador sólido posterior que se elige del grupo que consiste en zeolitas, zeolitas deslaminadas y materiales mesoporosos ordenados, para proporcionar las polifenilpoliaminas con puente de metileno, da como resultado tanto una cantidad reducida de compuestos N-metilados en las polifenilpoliaminas con puente de metileno como que pueda prolongarse significativamente la duración o vida útil del segundo catalizador.

La cantidad de compuestos N-metilados en las polifenilpoliaminas con puente de metileno puede determinarse usando <sup>1</sup>H-RMN.

Los compuestos N-metilados se mantienen preferiblemente dentro de un intervalo del 0,1 al 0,5% p.

Un ventaja de la provisión de dos etapas catalíticas distintas en el procedimiento según la presente invención es que la actividad del catalizador usado para convertir la mezcla de productos intermedios en polifenilpoliaminas con puente de metileno, tales como isómeros de diaminodifenilmetano, y homólogos superiores del mismo o polímeros superiores, disminuye significativamente cuando se compara con el uso del mismo catalizador para realizar la conversión completa de anilina y formaldehído en polifenilpoliaminas con puente de metileno, tales como isómeros de diaminodifenilmetano, y homólogos superiores del mismo o polímeros superiores. Pudo observarse una duplicación de la actividad.

Adicionalmente, se aumenta la vida útil de este catalizador, dando como resultado menos tiempo de inactividad del procedimiento para intervenciones de mantenimiento del procedimiento ocasionales o estructurales y un uso más económico de este catalizador.

Las polifenilpoliaminas con puente de metileno de la presente invención son útiles para una variedad de fines. Por ejemplo, pueden utilizarse como materiales de partida para la producción de los correspondientes di y poliisocianatos. También pueden usarse en la producción de polioles, formados mediante la reacción de polimerización de la diamina y los productos de poliaminas de esta invención con óxido de etileno u óxido de propileno o en sistemas de resinas epoxídicas.

Se proporciona un reactor dado a conocer adicionalmente adecuado para realizar un procedimiento para

proporcionar diaminodifenilmetano según el primer aspecto de la presente invención.

Según este aspecto se proporciona un reactor para proporcionar polifenilpoliaminas con puente de metileno. El reactor comprende

5 a) un primer sistema de reacción catalítica equipado para recibir un condensado de anilina y formaldehído, comprendiendo dicho primer sistema de reacción un catalizador sólido que se elige del grupo que consiste en arcillas, silicatos, sílices-alúminas y resinas de intercambio iónico, ajustándose el primer sistema de reacción catalítica para que reaccione el condensado a una temperatura de reacción dentro del intervalo de aproximadamente 10 30°C a aproximadamente 100°C, sobre el catalizador sólido para proporcionar una mezcla de productos intermedios que comprende aminobencilaminas;

15 b) un segundo sistema de reacción catalítica, equipado para recibir la mezcla de productos intermedios del primer sistema de reacción, comprendiendo el segundo sistema de reacción catalítica un catalizador sólido que se elige del grupo que consiste en zeolitas, zeolitas deslaminadas y materiales mesoporosos ordenados, ajustándose el segundo sistema de reacción catalítica para que reaccione la mezcla de productos intermedios sobre el catalizador sólido a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 250°C, siendo la temperatura de reacción en el segundo sistema de reacción catalítica superior a la temperatura de reacción en el primer sistema de reacción catalítica, proporcionando de ese modo el segundo sistema de reacción catalítica 20 polifenilpoliaminas con puente de metileno.

Cada uno de los sistemas de reacción puede ser un sistema que comprende una o una pluralidad de unidades de reactor, comprendiendo cada unidad uno o más tubos llenos con el catalizador, tubos que están cargados con los productos que van a reaccionar en paralelo. Los tubos pueden estar orientados de manera sustancialmente vertical, y el flujo de producto puede ser desde la parte inferior hasta la parte superior o desde la parte superior hasta la parte inferior. 25

Cada uno de los sistemas de reacción puede comprender una pluralidad de unidades de reactor que están acopladas una sobre la otra en serie. 30

En el primer sistema de reacción, cada unidad de reactor puede estar provista de un catalizador sólido que se elige del grupo que consiste en arcillas, silicatos, sílices-alúminas y resinas de intercambio iónico. Los catalizadores sólidos pueden variar entre estas unidades de reactor. Alternativa o adicionalmente, cada unidad de reactor puede comprender un lecho que tiene capas posteriores de catalizador sólido diferente. 35

En el segundo sistema de reacción, cada unidad de reactor puede estar provista de un catalizador sólido que se elige del grupo que consiste en zeolitas, zeolitas deslaminadas y materiales mesoporosos ordenados. Los catalizadores sólidos pueden variar entre estas unidades de reactor. Como ejemplo, el segundo sistema de reactor puede consistir en dos reactores con un calentador intermedio, conteniendo el primer reactor el catalizador sólido ITQ18, y conteniendo la segunda unidad de reactor tras el calentador una capa del catalizador sólido ITQ18 seguido por una capa del catalizador sólido ITQ2. 40

Cada unidad de reactor puede ser una unidad de reactor adiabática. Entre unidades de reactor adiabáticas posteriores, puede enfriarse el líquido de procedimiento. Esto es en particular el caso para el primer sistema de reacción catalítica, cuando el primer sistema de reacción catalítica comprende dos o más unidades de reactor adiabáticas acopladas en serie. Entre unidades de reactor adiabáticas posteriores, puede calentarse el líquido de procedimiento. Esto es en particular el caso para el segundo sistema de reacción catalítica, cuando el segundo sistema de reacción catalítica comprende dos o más unidades de reactor adiabáticas acopladas en serie. 45

El reactor según la presente invención puede comprender además un sistema de condensación para condensar anilina y formaldehído. El sistema de condensación se acopla al primer sistema de reacción catalítica para proporcionar el condensado como afluente de este primer sistema de reacción catalítica. 50

Las reivindicaciones independientes y dependientes exponen rasgos distintivos particulares y preferidos de la invención. Pueden combinarse rasgos distintivos de las reivindicaciones dependientes con rasgos distintivos de las reivindicaciones independientes u otras reivindicaciones dependientes según sea apropiado. 55

Las características, rasgos distintivos y ventajas anteriores y otros de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada. Esta descripción se facilita para fines de ejemplo sólo, sin limitar el alcance de la invención. 60

La presente invención se describirá con respecto a realizaciones particulares.

Debe indicarse que el término "que comprende", usado en las reivindicaciones, no debe interpretarse como que se restringe a los medios enumerados después de éste; no excluye otros elementos o etapas. Por tanto, debe interpretarse que especifica la presencia de los rasgos distintivos, etapas o componentes indicados a los que se 65

hace referencia, pero no descarta la presencia o adición de uno o más de otros rasgos distintivos, etapas o componentes, o grupos de los mismos. Por tanto, el alcance de la expresión “un dispositivo que comprende medios A y B” no debe limitarse a dispositivos que consisten sólo en los componentes A y B. Significa que con respecto a la presente invención, los únicos componentes relevantes del dispositivo son A y B.

Durante toda esta memoria descriptiva, se hace referencia a “una realización”. Tal referencia indica que un rasgo distintivo particular, descrito en relación con la realización, se incluye en al menos una realización de la presente invención. Por tanto, las apariciones de la expresión “en una realización” en diversos lugares durante toda esta memoria descriptiva no se refieren necesariamente todas a la misma realización, aunque podrían. Además, los rasgos distintivos o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada en una o más realizaciones, tal como resultará evidente para un experto habitual en la técnica a partir de esta descripción.

Los siguientes términos se proporcionan únicamente para ayudar en la comprensión de la invención. A menos que se especifique lo contrario, la expresión “% p” o porcentaje en peso de un componente se refiere al peso del componente con respecto al peso total de la composición en la que está presente el componente y de la que es parte.

Los siguientes ejemplos ilustran procedimientos según la invención. Se entiende que estos ejemplos son meramente ilustrativos, y que la invención no se limita a los mismos.

Ejemplo 1:

*a) Síntesis del condensado neutro*

Se añadieron 4000 ml de anilina a un reactor calentado con aceite de 5 litros. Mientras se aumentaba la temperatura del aceite hasta 60°C, se añadieron 825 ml de formalina acuosa al 47%, a lo largo de un periodo de 20 minutos con agitación continua. Durante la adición de la formalina se aumentó la temperatura hasta alrededor de 70°C. Una vez que se completó la adición de formalina, se agitó la mezcla durante 30 minutos adicionales mientras la temperatura bajaba hasta alrededor de 55°C. Se dejó que la mezcla se separase en fases durante la noche, entonces se recogió la fase orgánica (parte inferior) y se almacenó en un horno a 50°C.

*b) Conversión del condensado en una mezcla de productos intermedios en una primera etapa catalítica*

Se alimentó condensado neutro durante 96 horas a una velocidad de flujo de 0,7 ml/min. a una columna de 1 pulgada de diámetro empaquetada con 80 g de comprimidos de sílice-alúmina (Si-1221T, Engelhard), mantenida en un horno calentado eléctricamente a una temperatura de 90°C. Se recogió la mezcla de productos intermedios así obtenida y se almacenó a 50°C hasta que se requirió.

*c) Conversión de la mezcla de productos intermedios en polifenilpoliaminas con puente de metileno, en particular en diaminodifenilmetano mediante una reacción catalítica posterior.*

Se alimentó la mezcla de productos intermedios durante un periodo de 48 horas a una velocidad de flujo de 0,7 ml/min. a una columna de 1 pulgada de diámetro empaquetada con 42 g de catalizador ITQ18 (productos extruidos de 1,2 mm de diámetro) a una temperatura de 125°C. Se analizó a intervalos el producto de reacción, que comprende diaminodifenilmetano, mediante cromatografía de gases (CG).

A lo largo de un periodo de 48 horas, el rendimiento de diaminodifenilmetano tal como se determinó mediante análisis de CG descendió desde el 38% p hasta el 31% p. Aproximadamente el 82% del diaminodifenilmetano era 4,4'-diaminodifenilmetano.

Ejemplo 2:

*a) Síntesis del condensado neutro*

Se preparó condensado neutro de la misma manera que el ejemplo 1.

*b) Conversión del condensado en una mezcla de productos intermedios en una primera etapa catalítica*

Se alimentó condensado neutro durante 60 horas a una velocidad de flujo de 1 ml/min. a una columna de 1 pulgada de diámetro empaquetada con 100 g de una arcilla activada con ácido (F25, Engelhard), mantenida en un horno calentado eléctricamente a una temperatura de 70°C. Se recogió la mezcla de productos intermedios y se almacenó a 50°C hasta que se requirió.

*c) Conversión de la mezcla de productos intermedios en polifenilpoliaminas con puente de metileno, en particular en diaminodifenilmetano mediante una reacción catalítica posterior.*

Se alimentó la mezcla de productos intermedios durante un periodo de 55 horas a una velocidad de flujo de 1 ml/min. a una columna de 1 pulgada de diámetro empaquetada con 41 g de catalizador ITQ18 (productos extruidos de 1,2 mm de diámetro) a una temperatura de 130°C. Se analizó a intervalos el producto de reacción mediante cromatografía de gases (CG).

5 A lo largo de un periodo de 48 horas, el rendimiento de diaminodifenilmetano tal como se determinó mediante análisis de CG descendió ligeramente desde el 38% p hasta el 35% p. Aproximadamente el 85% del diaminofenilmetano era 4,4'-diaminofenilmetano.

10 Ejemplo 3:

*a) Síntesis del condensado neutro*

Se preparó condensado neutro de la misma manera que el ejemplo 1.

15 *b) Conversión del condensado en mezclas de productos intermedios en una primera etapa catalítica*

20 Se alimentó condensado neutro durante 48 horas a una velocidad de flujo de 1 ml/min. a una columna de 1 pulgada de diámetro empaquetada con 52 g de un material de aluminosilicato hidratado amorfo (T4649, Sud-Chemie), mantenida en un horno calentado eléctricamente a una temperatura de 80°C. Se recogió la mezcla de productos intermedios y se almacenó a 50°C hasta que se requirió.

*c) Conversión de la mezcla de productos intermedios en polifenilpoliaminas con puente de metileno, en particular en diaminodifenilmetano mediante una reacción catalítica posterior.*

25 Se alimentó la mezcla de productos intermedios durante un periodo de 48 horas a una velocidad de flujo de 1 ml/min. a una columna de 1 pulgada de diámetro empaquetada con 42 g de catalizador ITQ18 (productos extruidos de 1,2 mm de diámetro) a una temperatura de 125°C. Se analizó a intervalos el producto de reacción mediante cromatografía de gases (CG).

30 A lo largo de un periodo de 48 horas, el rendimiento de diaminodifenilmetano tal como se determinó mediante análisis de CG descendió ligeramente desde el 41% p hasta el 40% p. Aproximadamente el 80% del diaminofenilmetano era 4,4'-diaminofenilmetano.

35 Ejemplo 4:

*a) Síntesis del condensado neutro*

Se preparó condensado neutro de la misma manera que el ejemplo 1.

40 *b) Conversión del condensado en una mezcla de productos intermedios en una primera etapa catalítica*

Se trató el condensado neutro de la misma manera que el ejemplo 3

45 *c) Conversión de la mezcla de productos intermedios en polifenilpoliaminas con puente metileno, en particular en diaminodifenilmetano mediante una reacción catalítica posterior.*

50 Se alimentó la mezcla de productos intermedios durante un periodo de 68 horas a una velocidad de flujo de 1 ml/min. a una columna de 1 pulgada de diámetro empaquetada con 50 g de catalizador de zeolita beta (CP814, PQ Corporation) a una temperatura de 125°C. Se analizó a intervalos el producto de reacción mediante cromatografía de gases (CG).

55 A lo largo de un periodo de 67 horas, el rendimiento de diaminodifenilmetano tal como se determinó mediante análisis de CG descendió desde el 45% p hasta el 43% p. Aproximadamente el 68% del diaminofenilmetano era 4,4'-diaminofenilmetano.

Ejemplo 5 (comparativo) - conversión de condensado en diaminodifenilmetano usando una etapa de reacción catalítica:

60 *a) Síntesis del condensado neutro*

Se preparó condensado neutro de la misma manera que el ejemplo 1.

65 *b) Conversión del condensado en producto de reacción que comprende diaminodifenilmetano*

Se alimentó el condensado durante un periodo de 69 horas a una velocidad de flujo de 1 ml/min. a una columna de



1 pulgada de diámetro empaquetada con 41 g de catalizador ITQ18 (productos extruidos de 1,2 mm de diámetro) a una temperatura de 125°C. Se analizó a intervalos el producto de reacción mediante cromatografía de gases (CG).

5 A lo largo de un periodo de 69 horas, el rendimiento de diaminodifenilmetano tal como se determinó mediante análisis de CG descendió significativamente desde el 37% p hasta menos del 20% p. Aproximadamente el 81% del diaminofenilmetano era 4,4'-diaminofenilmetano.

Ejemplo 6 (comparativo) - conversión de condensado en diaminodifenilmetano usando una etapa de reacción catalítica:

10

*a) Síntesis del condensado neutro*

Se preparó condensado neutro de la misma manera que el ejemplo 1.

15

*b) Conversión del condensado en producto de reacción que comprende diaminodifenilmetano*

Se alimentó el condensado durante un periodo de 68 horas a una velocidad de flujo de 1 ml/min. a una columna de 1 pulgada de diámetro empaquetada con 50 g de catalizador de zeolita beta (CP814, PQ Corporation) a una temperatura de 125°C. Se analizó a intervalos el producto de reacción mediante cromatografía de gases (CG).

20

A lo largo de un periodo de 68 horas, el rendimiento de diaminodifenilmetano tal como se determinó mediante análisis de CG descendió significativamente desde el 41% p hasta el 11% p. Aproximadamente el 70% del diaminofenilmetano era 4,4'-diaminofenilmetano.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para proporcionar polifenilpoliaminas con puente de metileno a partir de anilina y formaldehído, comprendiendo el procedimiento las etapas posteriores de
- 5 a) condensar anilina y formaldehído, proporcionando un condensado, eligiéndose la razón molar de anilina con respecto a formaldehído en el intervalo de 2 a 3,5;
- 10 b) hacer reaccionar, en una primera etapa de reacción catalítica, a una temperatura de reacción dentro del intervalo de 30°C a 100°C, dicho condensado sobre un catalizador sólido que se elige del grupo que consiste en arcillas, silicatos, sílices-alúminas y resinas de intercambio iónico, mediante lo cual se proporciona una mezcla de productos intermedios, comprendiendo la mezcla de productos intermedios aminobencilaminas;
- 15 c) convertir, en una etapa de reacción catalítica posterior, a una temperatura dentro del intervalo de 70°C a 250°C, siendo la temperatura de reacción en dicha etapa de reacción catalítica posterior superior a la temperatura de reacción en dicha primera etapa de reacción catalítica, dicha mezcla de productos intermedios en polifenilpoliaminas con puente de metileno en presencia de un catalizador sólido posterior que se elige del grupo que consiste en zeolitas, zeolitas deslaminadas y materiales mesoporosos ordenados, proporcionando de ese modo dichas polifenilpoliaminas con puente de metileno.
- 20
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho catalizador usado en la primera etapa de reacción catalítica se elige del grupo que consiste en material de silicato laminar y arcilla.
- 25 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que dicho catalizador posterior se elige del grupo que consiste en zeolita beta, zeolita deslaminada ITQ2, zeolita deslaminada ITQ18 y el material mesoporoso ordenado MCM-41.