

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

SLUŻBOWY

OPIS PATENTOWY

66 925

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12q,4

Zgłoszono: 30.V.1968 (P 127 270)

Pierwszeństwo:

MKP C07c 87/58

Opublikowano: 15.III.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Aleksander Erikson, Zbigniew Gruszka, Bolesław Mikołajczyk

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy Przedsiębiorstwo Państwowe, Bydgoszcz (Polska)

Sposób wydzielania 4,4'-dwuaminodwufenylometanu z masy poreakcyjnej po kondensacji aniliny z formaliną

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania 4,4'-dwuaminodwufenylometanu z masy poreakcyjnej po kondensacji aniliny z formaliną.

Dwuaminodwufenylometan otrzymuje się znanymi metodami przez kondensację aniliny z formaliną w postaci mieszaniny izomerycznej o przeważającej ilości izomeru 4,4'-dwuaminodwufenylometanu.

Znanymi sposobami opisanymi w publikacjach: Bios MW-198/IG, Hoechst, Z. Org. Chim. 27,755/1957, Nieftochimija t. II, nr 2, 1962 oraz w opisach patentowych francuskim 1.335.124, St. Zjedn. Am. DRP 53.937, 87.934, 96.762, 83.544, 107.718. Czysty 4,4'-dwuaminodwufenylometan wydziela się z masy pokondensacyjnej, poddanej uprzednio neutralizacji, a następnie z oddzielonej warstwy organicznej przy pomocy destylacji próżniowej otrzymuje się 4,4'-dwuaminodwufenylometan w postaci destylatu o temperaturze topnienia 76—86°C i temperaturze krzepnięcia około 90°C. Destylację prowadzi się najczęściej w temperaturze 230—250°C przy 8 mm Hg. Wydajność procesu destylacji wynosi 59—77% wydajności teoretycznej.

Niedogodnością znanych metod jest powstawanie w procesie wysokotemperaturowej destylacji zanieczyszczeń smolistych występujących jako pozostałość poddestylacyjna. Zanieczyszczenia te powstają w wyniku termicznego rozkładu amin zachodzącego podczas destylacji a prowadzącego do degradacji cząsteczek i ich polimeryzacji. Wspom-

2

niane zanieczyszczenia są uciążliwym produktem odpadowym stwarzającym trudności przy jego usuwaniu z aparatury. Ilość tych produktów odpadowych dochodzi do 40% uzyskanego dwuaminodwufenylometanu i powoduje stosunkowo duże straty materiałowe.

Niedogodności te usuwa sposób według wynalazku polegający na wprowadzeniu do procesu destylacyjnego dodatkowych substancji celem polepszenia warunków wymiany ciepła i podwyższenia stopnia dyspersji destylowanej masy. Substancjami tymi mogą być wysokowrzące frakcje olejowe wrzące w zakresie temperatur 180—300°C otrzymywane w procesach przeróbki ropy naftowej jak również parafiny o punkcie krzepnięcia do 68°C.

Wprowadzane dodatki w postaci nośników powinny odpowiadać przynajmniej jednemu z następujących warunków: temperatura wrzenia nie powinna być niższa od temperatury wrzenia otrzymywanego dwuaminodwufenylometanu, wprowadzane dodatki mogą tworzyć w warunkach destylacyjnych czynniki azotropujące, powinny wykazywać w warunkach wrzenia otrzymywanego dwuaminodwufenylometanu lotność z jego parami i nie powinny być rozpuszczalne ani też rozpuszczać dwuaminodwufenylometanu. Dopuszczalna rozpuszczalność może dochodzić do 2% w temperaturze, w której amina występuje w fazie ciekłej. Zastosowanie nośników polega na zmieszaniu w kolbie destylacyjnej produktów kondensacji ani-

liny z formaliną, po usunięciu ługów, z parafiną o punkcie krzepnięcia np. 50–55°C w stosunku 1:1 i poddaniu destylacji. Destylację prowadzi się pod próżnią. Podczas prowadzenia destylacji roztwór destylowany przez cały czas jest ciekły i posiada niską lepkość zbliżoną do lepkości wsadu. Pozwala to na utrzymanie podczas całego procesu destylacji niskiej lepkości destylowanego roztworu umożliwiając właściwe wnikanie ciepła na całą ogrzewaną powierzchnię destylatora. Ponadto nie występuje zjawisko osadzania się warstwy smół na powierzchni ogrzewanej kuba destylatora.

W takich warunkach wymiana ciepła przebiega łatwo, a większość destylowanych produktów pobiera ciepło bezprzeponowo od ogrzanego nośnika wprowadzonego sposobem według wynalazku.

Zastosowanie nośników pozwala na wyeliminowanie tworzenia się w procesie destylacyjnym smół, jak również umożliwia całkowite wykorzystanie produktów destylacji otrzymywanych w postaci destylatu 4,4'-dwuaminodwufenylometanu o wysokiej czystości oraz w pozostałości poddestylacyjnej poliamin i wieloamin. Obydwa te produkty mają szerokie zastosowanie jako półprodukty przeznaczone do syntezy dwuizocyjanianów, poliizocyjanianów i wieloizocyjanianów będących podstawowymi komponentami sztucznych pianek, poliuretanowych. Zaznaczyć należy, że obecność nośnika w produktach wydzielonych sposobem według wynalazku nie przeszkadza w dalszej ich przeróbce na izocyjaniany.

Przykład I. Do reaktora z trzema tubusami zaopatrzonego w układ grzejno-chłodzący i sprawnie działające mieszkado wprowadza się podczas chłodzenia 202 g aniliny, a następnie utrzymując temperaturę 20–30°C dozjuje się 270 g wody i 94 g 35% kwasu solnego. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się z wkraplacza 75 g 36% formaliny w taki sposób, aby temperatura reagującej masy nie przekroczyła 30°C. Otrzymaną masę po zakończeniu dozowania formaliny wygrzewa się przez 3 godziny w temperaturze 70–90°C pod chłodnicą zwrotną z zachowaniem intensywnego mieszania. Po zakończonym procesie kondensacji masę poreakcyjną poddaje się neutralizacji 41% roztworem wodorotlenku sodowego w ilości 90 g. Następnie po 20 minutowym odstaniu i podgrzaniu do temperatury 85°C oddziela się produkty kondensacji stanowiące warstwę górną od ługów stanowiących warstwę dolną i przenosi do zestawu destylacji próżniowej. Otrzymanych w ten sposób 294 g oddzielonych produktów kondensacji miesza się z 157 g stopionej parafiny rafinowanej o punkcie krzepnięcia 56–60°C i poddaje destylacji. Pierwsze frakcje stanowiące 92–99% roztwór wodny aniliny otrzymuje się w granicy wrzenia 75–120°C przy 8–18 mm Hg. Frakcja ta zostaje zwracana w ilości 111 g do następnej kondensacji. Wyższa frakcja wrząca w przedziale temperatur 180–260°C przy 8–18 mm Hg w ilości 265 g sta-

nowi stop 4,4'-dwuaminodwufenylometanu z parafiną.

Pozostałość w kolbie destylacyjnej zawiera poliaminy z resztkami parafiny i śladowymi ilościami kół polimerycznych. Otrzymany stop parafiny z 4,4'-dwuaminodwufenylometanu w temperaturze 90–130°C ulega rozwarstwieniu. Otrzymuje się w warstwie górnej 122 g parafiny, która może być zwracana do dalszych destylacji, i w warstwie dolnej 143 g 4,4'-dwuaminodwufenylometanu o liczbie aminowej powyżej 102 i zawartości procentowej grup aminowych 16–16,1 oraz temperaturze topnienia 86–90°C. Pozostałość poddestylacyjną w ilości 69 g oddziela się w sposób analogiczny jak destylat otrzymując 34 g poliamin o szkieletie strukturalnym dwuaminodwufenylometanu o liczbie aminowej 80–90 i zawartości procentowej grup aminowych 12–14, oraz 35 g parafiny. Produkt główny 4,4'-dwuaminodwufenylometan przedstawia pełnowartościowy surowiec wyjściowy do otrzymywania 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometanu, zaś produkt uboczny, poliaminy, może być stosowany do syntezy poliizocyjanianów. Otrzymany tą drogą 4,4'-dwuaminodwufenylometan może być również uwodorniony do 4,4'-dwuaminodwucyklofenylometanu.

Przykład II. Postępując w sposób opisany w przykładzie I otrzymuje się 294 g oddzielonych produktów kondensacji, które w dalszym etapie miesza się z 157 g wysokowrzącego oleju cylindrowego o temperaturze wrzenia powyżej 200°C, przy 5 mm Hg i poddaje destylacji w sposób analogiczny do przykładu I. Otrzymuje się w końcowej fazie destylacji 143 g 4,4'-dwuaminodwufenylometanu i 34 g poliamin oraz około 150 g użytego oleju, który zwraca się do następnego procesu destylacji.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania 4,4'-dwuaminodwufenylometanu z masy poreakcyjnej po procesie kondensacji aniliny z formaliną, na drodze destylacji próżniowej, **znamienny tym**, że surowe produkty kondensacji poddaje się destylacji próżniowej z dodatkiem nośnika, spełniającego rolę inhibitora procesów rozkładu termicznego, w postaci parafiny o temperaturze krzepnięcia do 68°C lub wysokowrzących olejów mineralnych o temperaturze wrzenia 180–300° przy 5–10 mm Hg, dodawanego w ilości 0,35–3 części wagowych na 1 część wagową surowych produktów kondensacji, w temperaturze 180–260°C i pod ciśnieniem 8–18 mm Hg, przy czym jako destylat otrzymuje się 4,4'-dwuaminodwufenylometan wraz z częścią nośnika, zaś jako pozostałość po destylacji otrzymuje się poliaminy i wieloaminy z resztą nośnika, po czym zarówno destylat jak i pozostałość po destylacji oddziela się od nośnika przez rozwarstwienie w temperaturze 90–150°C.

ERRATA

Łam 4, wiersz 5

jest: mi kół polimerycznych.
powinno być: mi smół polimerycznych.