



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.11.76 (P. 193576)

Pierwszeństwo: 11.11.75 dla zastrz. 1—4;
05.05.76 dla zastrz. 6;
04.08.76 dla zastrz. 7—11
Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 29.08.77

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C07C 87/50
C07C 85/08

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Efim Biller, Zürich (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania poliamin z mostkami metylenowymi

1

Przedmiotem omawianego wynalazku jest sposób wytwarzania poliamin z mostkami metylenowymi.

Wytwarzanie poliamin szeregu dwuaminodwuformaldehydu drogą kondensacji aromatycznych amin z formaldehydem w obecności kwasowych katalizatorów jest wielokrotnie opisane i daje zależnie od sposobu prowadzenia procesu produkt o różnym składzie. Przez kondensację w obecności słabo kwasowych katalizatorów albo śladów silnie kwasowych katalizatorów otrzymuje się mieszaniny poliamin o dużej zawartości 2,4'-dwuaminodwuformaldehydu, podczas gdy poliaminy o dużej zawartości 4,4'-dwuaminodwuformaldehydu i jednocześnie małym udziale izomeru 2,4' — można wytworzyć tylko w obecności dużych ilości silnie kwasowych katalizatorów.

W tym przypadku najbardziej odpowiednie są silne kwasy mineralne, a zwłaszcza kwas solny, na przykład ogłoszeniowe opisy patentowe RFN nr nr 1 518 406, 2 045 834, 2 049 707 i 2 301 554 oraz opis patentowy St. Zjedn. Ameryki nr 3 367 969. Korzystna wysoka selektywność silnych kwasów mineralnych dla tworzenia się izomeru 4,4' — łączy się jednak w znanych metodach według stanu techniki ze stratą katalizatora, ponieważ po zakończeniu reakcji musi on być usunięty z mieszaniny reakcyjnej przez połączone z kosztem zobojętnienie zasadami. Dalsza niedogodność sposobu według stanu techniki polega na tym, że otrzymywanych przez tę reakcję zobojętniania roztworów nie moż-

2

na pomysłowo technicznie wykorzystać i stanowią one poważny problem dla środowiska.

Niespodziewanie stwierdzono, że przy mieszaniu wodnych roztworów soli poliamin z wyjściowymi aryloaminami w przynajmniej częściowo dwufazowym układzie poliaminy zostają wypierane względnie wymieniane przez aryloaminy.

Tworzą się dwie fazy, a mianowicie faza organiczna zawierająca poliaryloaminę i aryloaminę oraz faza wodna zawierająca rozpuszczoną sól aryloaminy.

Przedmiotem omawianego wynalazku jest zatem sposób wytwarzania poliaryloamin z mostkami metylenowymi przez reakcję aryloamin z formaldehydem w obecności kwasów i wody, polegający na tym, że wodne roztwory soli poliaryloamin, które, ewentualnie po dodaniu wody, wykazują stężenie soli w fazie wodnej 2—50% i które posiadają takie stężenie, że tworzą z wyjściowymi aryloaminami heterogeniczny układ dwufazowy, miesza się z wyjściowymi aryloaminami w jednym albo kilku stopniach, ewentualnie z dodatkiem hydrofobowego rozpuszczalnika we wspólnie — albo przeciwnie, w temperaturze 20—100°C, przez co następuje wymiana wyjściowych aryloamin, przy czym na każdym stopniu stosunek objętościowy fazy organicznej do fazy wodnej wynosi 20:1—1:10, następnie powstałe fazy rozdziela się i wodną fazę wyjściowej aryloaminy doprowadza się znów do stopnia kondensacji, fazę poliaminy przemycza się

wodą, a wodę z przemycia wprowadza się do obiegu.

Reakcję kondensacji przebiegającą w ciągłym albo periodycznym procesie według wynalazku prowadzi się metodami znanymi ze stanu techniki, przy czym stosunki molowe aryloaminy do formaldehydu i aryloaminy do kwasowego katalizatora dobiera się dowolnie w szerokich granicach. Stosunek molowy aryloaminy do formaldehydu korzystnie wynosi 10:1—1:1, a zwłaszcza 4:1—18:1, a stosunek molowy aryloaminy do katalizatora korzystny jest 20:1—1:1, zwłaszcza 1:1—5:1, przy czym jako stosunek molowy aryloaminy do katalizatora rozumie się stosunek molowy aryloaminy użytej na początku procesu do kwasu znajdującego się w postaci soli aryloaminy.

Praktycznie wymianę prowadzi się przez kilkakrotne mieszanie wodnych roztworów soli poliamin z aryloaminami wyjściowymi, zwłaszcza w sposób ciągły w przeciwnym kierunku.

Przy prowadzeniu procesu sposobem według wynalazku występują dwa konkurencyjne procesy, a mianowicie pożądana wymiana poliamin na aryloaminę i ekstrakcja soli aminy przez fazę organiczną. Ekstrakcja ta jest niepożądanym zjawiskiem, ponieważ w procesie technicznym zależy na utrzymaniu maksymalnego stężenia soli aryloaminy w roztworach wodnych. Im wyższe jest to stężenie, tym mniej wody należy odparować, aby otrzymać stężenie soli aminy potrzebne do procesu wyjściowej kondensacji.

Aby powstrzymać ekstrakcję proces należy prowadzić ze stosunkowo małymi ilościami wyjściowej aryloaminy, ale przez to pogarsza się efekt wymiany.

Stwierdzono, że istnieją różne możliwości prowadzenia procesu według wynalazku.

Okazało się, że przy używaniu mniejszych ilości aryloaminy należy stosować odpowiednio niższe stężenia kwasu w roztworach soli poliaryloamin. Ze zwiększeniem stężenia kwasu podnosi się rozpuszczalność aryloamin. Natomiast przy stosowaniu większych ilości aryloamin otrzymuje się układy dwufazowe.

W celu uzyskania możliwie jak najlepszego efektu wymiany przy minimalnej ilości aryloaminy korzystne jest wprowadzanie aryloaminy do obiegu na każdy stopień tak, że z tej cieczy stale tylko część ilości, która bierze udział w wymianie na jednym stopniu przekazywana jest na następny stopień, podczas gdy reszta odprowadzana jest do tego samego stopnia. Jeżeli zachowa się na przykład stosunek ilości przeznaczonych do traktowania wodnego roztworu soli poliaryloaminy i aryloaminy do wymiany jak 5:1 i ilość aryloaminy wprowadzanej do obiegu na każdy stopień jest czterokrotna, w stosunku do aryloaminy w obiegu wewnętrznym, to stosunek między fazami przy jednakowym wsadzie aryloaminy wynosi na ogół na każdym stopniu 1:1, co daje lepszy efekt wymiany oraz lepsze rozdzielenie faz.

Postępuje się ewentualnie w ten sposób, że utrzymuje się różne stosunki między strumieniami na poszczególnych stopniach, ponieważ efekty wymiany są różne na różnych stopniach, a miano-

wicie na początku wymiana zachodzi dużo szybciej niż na końcu. Korzystne może być zmienianie wewnętrznego obiegu ze stopnia na stopień.

Co najmniej częściową nierozpuszczalność aryloaminy w wodnych roztworach poliaryloamin, co jest warunkiem wymiany, uzyskuje się ewentualnie przez dodatek hydrofobowego, to znaczy nierozpuszczalnego w wodzie rozpuszczalnika. Jednak dodatek ten stosuje się z ograniczeniem, ponieważ obecność większych ilości hydrofobowego rozpuszczalnika wpływa ujemnie na proces wymiany. Stwierdzono, że za duży dodatek hydrofobowego rozpuszczalnika redukuje wprowadzić ekstrakcję soli aminy, ale przez to pogarsza efekt wymiany poliamin.

Tu widać różnicę w porównaniu ze sposobem według ogłoszeniowego opisu patentowego RFN 2 238 92, w którym podwyższenie ilości hydrofobowego rozpuszczalnika przeszkadza wymianie względnie powoduje przerwanie jej. Okazało się, że warunkiem wymiany są dwie co najmniej częściowo niejednorodne fazy, przy czym organiczna faza musi składać się głównie z aryloaminy. Niewątpliwie musi mieć miejsce pewna rozpuszczalność aryloamin w wodnych roztworach soli poliamin.

Oznacza to, że optymalne ilości hydrofobowych rozpuszczalników muszą być oznaczane eksperymentalnie, przy czym musi być znaleziony kompromis między obydwoma procesami konkurencyjnymi.

Jako hydrofobowe rozpuszczalniki stosuje się praktycznie wszystkie nie mieszające się z wodą rozpuszczalniki obojętne wobec produktów reakcji, a zwłaszcza benzen i alkilobenzeny, alifatyczne i aromatyczne chlorowęglowodory i inne. Bardzo korzystne jest stosowanie hydrofobowych rozpuszczalników, których temperatura wrzenia jest bliska temperaturze wrzenia na przykład aniliny, gdyż wówczas oddestylowuje się je razem z nadmiarem aniliny i wprowadza do obiegu.

Rozpuszczalność aryloamin w wodzie względnie w kwaśnych roztworach soli amin jest w bardzo dużym stopniu zależna od stężenia soli. Dane odnośnie równowagi między aniliną i roztworem wodnym chlorowodoru aniliny podane są w pracy Landolt-Börnstein II, tom 2. część C: równowaga rozpuszczalności II, strona 601. Z podwyższeniem stężenia chlorowodoru aniliny zwiększa się również rozpuszczalność aniliny aż do mieszalności.

Przy około 20% chlorowodoru aniliny obydwie fazy zawierają po około 20% tej soli. Jeżeli ilość soli w fazie wodnej zredukuje się do około 6%, wówczas zmniejsza się ilość soli w fazie anilinowej do około 1,4%.

Proces można dostosować do tych faktów, tak, że w urządzeniu przeciwnym pracuje się z różnymi stężeniami soli amin, a mianowicie na stronie fazy wodnej z maksymalnymi, a na stronie fazy organicznej z możliwie minimalnymi stężeniami soli.

Uzyskuje się to w ten sposób, że roztwór soli poliaryloaminy zasila się nie na jednym lecz na kilku stopniach mieszania, a mianowicie tak, że największe stężenie tej soli jest mniej więcej w połowie urządzenia do wymiany.

Postępuje się ewentualnie w ten sposób, że wodny roztwór soli poliaryloaminy zasila się mniej/więcej na środkowym stopniu urządzenia wielostopniowego i pracuje się w przeciwprądzie z jednej strony z wyjściową aryloaminą, a z drugiej strony z wodą, jak na przykład w zwykłej ekstrakcji przeciwprądowej z wodą jako flegmą.

Dalszy sposób pracy wynika z połączenia obydwu procesów, a mianowicie na początku roztwór wodny soli poliaminy traktuje się układem aryloamina/hydrofobowy rozpuszczalnik, przy czym uzyskuje się 50—93% wymianę, a następnie traktuje się czystą aryloaminą i w ten sposób prowadzi się wymianę do końca. Praktycznie oznacza to, że do strumienia aryloaminy dodaje się hydrofobowy rozpuszczalnik, przy czym obojętne jest, czy dodawanie to odbywa się na jednym czy kilku stopni. Efekt wymiany można podnieść, jeżeli na przykład aryloaminę kieruje się do stopni wymiany podzieloną na dwa albo więcej strumieni i potem dopiero prowadzi połączoną w przeciwprądzie. Stosowanie wewnętrznego prowadzenia obiegu ma znaczenie zwłaszcza w przypadkach, w których ilości aryloaminy są małe.

Tak otrzymana faza organiczna nie może zawierać więcej kwasu niż 30 ppm. Wartość tę otrzymuje się łatwo przez przemywanie wodą, na przykład w urządzeniu do ekstrakcji przeciwprądowej. Popłuczyny można stosować do urządzenia do wymiany.

Faza wodna zawiera jeszcze rozpuszczoną wyjściową aryloaminę, którą usuwa się albo przez azeotropowe odpędzenie, ewentualnie z parą wodną, albo drogą ekstrakcji hydrofobowymi rozpuszczalnikami. Następnie zależa się fazę wodną i prowadzi do procesu kondensacji.

W procesie według wynalazku stosuje się dowolne aminy aromatyczne, na przykład takie, jak anilina, o-toluidyna, m-toluidyna, N-metyloanilina, N-etyloanilina, 2,6-dwumetyloanilina, 2,6-dwuetyloanilina, 2,6-dwuwizopropyloanilina, 2,4-dwuamino-toluen oraz dowolne mieszaniny tych amin, a zwłaszcza stosuje się anilinę.

Do procesu według wynalazku jako katalizatory stosuje się korzystnie kwasy rozpuszczalne w wodzie o wartości pKa 1,5, na przykład kwas solny, kwas bromowodorowy, siarkowy, trójfluorometanosulfonowy, benzenosulfonowy albo kwas fosforowy, a zwłaszcza kwas solny, trójfluoroocetowy i kwas metanosulfonowy. Wymienione kwasy można stosować w mieszaninie z kwaśnymi albo obojętnymi solami tych kwasów, jak na przykład odpowiednimi solami amonowymi albo także odpowiednimi solami metali alkalicznych. Oczywiście można także stosować jako wyłączne katalizatory utworzone na początku procesu sole z wymienionych kwasów oraz z aryloaminy stosowanej jako aminy wyjściowej.

Kwaśną mieszaninę kondensacyjną wytwarza się w znany sposób, a mianowicie mieszaninę składającą się z aminy aromatycznej i kwasowego katalizatora miesza się z formaldehydem względnie substancjami oddającymi formaldehyd, i ogrzewa celem przegrupowania utworzonego kondensatu wstępnego. Można również postępować tak, że

najpierw poddaje się reakcji aminę aromatyczną z formaldehydem, a następnie dodaje katalizator. W obydwu przypadkach nie ma znaczenia, czy reakcję prowadzi się w obecności wody, czy z jej wykluczeniem. W każdym przypadku do procesu według wynalazku odpowiednia jest kwaśna mieszanina kondensacyjna.

Stosowana ilość wody zależy głównie od stosunku molowego aryloaminy do kwasu. Powinno się dodawać tak dużo wody, aż rozpuszczalność aryloaminy znajdzie się poniżej określonej granicy. Korzystne stężenie soli poliaryloaminy w wodzie wynosi 50%, zwłaszcza 5—40%.

Wodę pochodzącą z procesu kondensacji, wodę z formaldehydu oraz z dodania, po ewentualnym usunięciu rozpuszczonej aryloaminy, usuwa się w jedno- albo wielostopniowej wyparce pod ciśnieniem zwiększonym, normalnym albo zmniejszonym i po wylączeniu nadmiaru prowadzi do obiegu.

Wymianę prowadzi się w temperaturze pokojowej albo wyższej, zwłaszcza temperaturze 15—35°C.

Proces według wynalazku wykazuje korzyści polegające na tym, że ścieki nie zawierają soli, nie zużywa się kwasowego katalizatora, odpada stosowanie wodorotlenków metali alkalicznych oraz aparatura do zubożniania poza tym występują korzyści ekonomiczne.

Do procesu wymiany stosuje się różnorodne urządzenia o działaniu ciągłym względnie periodycznym. Korzystnie stosuje się odstojniki z mieszałkami względnie urządzenia przeciwprądowe.

Na gęstość faz mają wpływ różne czynniki, a mianowicie stężenie soli aminy w wodzie względnie w aryloaminie oraz zawartość poliaryloaminy w aryloaminie. Gęstość zależy również od katalizatora. Na przykład metanosulfonian poliaminy z aniliną w wodzie jest lżejszy niż mieszaniny aniliny z poliaryloaminą. Natomiast wodne roztwory metanosulfonianu aniliny o zawartości poliaminy poniżej 5% są cięższe niż anilina. Dochodzi do zamiany faz. Zjawisko to nie jest przyjemne dla procesu technologicznego. Zamianę faz można uniknąć albo przez dodanie hydrofobowego rozpuszczalnika albo przez stosowanie jako katalizatorów mieszanin kwasów. Ilość aryloamin potrzebnych do wymiany określa skład soli, to znaczy zawartość poliamin, rodzaj urządzenia oraz sposób prowadzenia procesu wymiany. Przy prowadzeniu wymiany w urządzeniach przeciwprądowych wychodzi się z małych ilości aryloamin. Na ogół stosunek objętościowy aryloamin do wodnego roztworu soli wynosi 5:1—1:10, zwłaszcza 1:1—1:5.

Sposobem według wynalazku można również wytwarzać dwa różne produkty odnośnie składu.

Przy stosowaniu stosunku molowego aryloaminy do kwasów 1:0,01—0,75 oddziela się po dodaniu wody fazą organiczną, która zawiera więcej izomeru 2,2-pierścieniowych poliamin w stosunku do odpowiednich izomerów 2,4-, 3- i wyższych, aniżeli poliaminy otrzymane z roztworów soli poprzez aryloaminy.

Przez to możliwe jest wytwarzanie z góry oznaczonych jakości poliamin,

Wodę dodaje się w dowolny sposób, a mianowicie po kondensacji przez jednokrotne wymieszanie, a mianowicie do wymycia poliaminy, potem do rozcieńczenia, albo część do mycia a resztę do rozcieńczenia. Można ją również wtryskiwać kilkoma strumieniami na różne stopnie.

Poniższe przykłady powinny bliżej objaśnić sposób według wynalazku.

Przykład I. W naczyniu zaopatrzonym w mieszadło umieszcza się 186 g (2 mole) aniliny i dodaje doń 171 g wodnego roztworu 1,5 mola chlorowodoru, a następnie oziębia do temperatury 25°C. Po skończeniu dodawania formaldehydu miesza się jeszcze przez 1 godzinę w temperaturze 25°C, po czym ogrzewa do temperatury 90°C.

Czas przegrupowania wynosi 4 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się i oziębia przez dodanie 500 ml zimnej wody. Otrzymuje się jednorodny roztwór wodny zawierający około 20% soli. Pobiera się 600 g tego roztworu, miesza go w temperaturze 25°C 4 razy z aniliną stosując każdorazowo 250 g aniliny i oddziela. Po czwartej wymianie fazę wodną traktuje się wodorotlenkiem metalu alkalicznego do uzyskania pH 8, wolną aminę ekstrahuje się chloroformem i przemywa 2 razy wodą. Następnie próbkę poddaje się badaniu za pomocą chromatografii cienkowarstwowej na żelu krzemionkowym, stosując jako eluent mieszaninę 95% wagowych chloroformu i 5% wagowych metanolu. Okazuje się, że wolna amina z fazy wodnej praktycznie składa się z aniliny. Z tego wynika, że poliamina została wymieniona na anilinę w ponad 99%.

Przykład II. W naczyniu zaopatrzonym w mieszadło miesza się 93 g aniliny i 68,6 g 70% wodnego kwasu metanosulfonowego oraz 57,4 g wody. Roztwór doprowadza się do temperatury 50°C i wkrapla do niego w ciągu 20 minut 73 g 18,5% formaldehydu. W otrzymanej mieszaninie stosunek aniliny do formaldehydu do kwasu metanosulfonowego wynosi 1:0,45:0,5, a całkowita zawartość wody około 50%. Całość utrzymuje się przez 1 godzinę w temperaturze 50°C, potem przez 2 godziny w temperaturze 70°C i przez 1 godzinę 90°C.

Po zakończeniu przegrupowania dodaje się 295 ml zimnej wody i temperaturę roztworu doprowadza do 23°C. W sposób opisany w przykładzie I roztwór traktuje się 4 razy 200 g aniliny. Badanie za pomocą chromatografii cienkowarstwowej wykazuje, że w wodnym roztworze praktycznie znajduje się tylko metanosulfonian aniliny.

Przykład III. Do produktu kondensacji z przykładu II dodaje się wodę w takiej ilości, aby zawartość kwasu metanosulfonowego wynosiła 11%. Następnie próby po 100 g tego roztworu miesza się i oddziela 5 razy w temperaturze pokojowej

- a) 30 g aniliny
- b) 30 g aniliny i 7,5 g monochlorobenzenu
- c) 30 g aniliny i 15 g monochlorobenzenu
- d) 30 g aniliny i 30 g monochlorobenzenu.

Po każdym traktowaniu pobiera się próbkę z fazy wodnej, zobojętnia ją i bada za pomocą chromatografii cienkowarstwowej. Stwierdzono, że w próbie a) już po trzykrotnym traktowaniu powyżej 99%

poliaminy ulega wymianie, w próbie b) po czterokrotnym traktowaniu 98%, w próbie c) po pięciokrotnym traktowaniu około 80%, a w próbie d) po pięciokrotnym traktowaniu około 50% poliamin ulega wymianie.

Przykład IV. Do produktu kondensacji dodaje się taką ilość wody, aby zawartość kwasu metanosulfonowego wynosiła 15%. Tak otrzymany produkt wykazuje mieszalność z aniliną. Po dodaniu hydrofobowego rozpuszczalnika tworzą się dwie fazy. Pobiera się 3 próby po 100 g roztworu i traktuje je w temperaturze pokojowej 5 razy następującymi mieszaninami:

- a) 30 g aniliny i 7,5 g monochlorobenzenu
- b) 30 g aniliny i 30 g monochlorobenzenu
- c) 30 g aniliny i 30 ml toluenu.

Za pomocą chromatografii cienkowarstwowej stwierdzono, że wymiana wynosi:

- a) po 5 traktowaniach około 98%
- b) po 5 traktowaniach 50%
- c) po 5 traktowaniach 50%.

Przykład V. (rysunek 1); Na rysunkach 1 — 3 U₁ — U₄ oznaczają obiegi, M₁ — M₄ oznaczają mieszalniki, a S₁ — S₄ separatory. Czterostopniowe urządzenie przeciwprądowe mieszalników z separatorami odpowiadające rysunkowi 1 pracuje w następujący sposób. Przewodem 1 wprowadza się do mieszalnika 1 650 części/godz. wodnego roztworu składającego się z:

- 14,7% poliaminy — metylenodwuaniolina i wyższe poliaminy
- 5,6% 100% kwasu solnego
- 79,7% wody.

Przewodem 2 kieruje się aniliną w ilości 100 części/godz. na każdym stopniu mieszalnik-separator przepompowuje się fazę anilinową w ilości 650 części/godz. Przewodem 4 otrzymuje się wodny roztwór zawierający 14% chlorowodoru aniliny, który praktycznie nie zawiera poliaminy. Przewodem 3 otrzymuje się mieszaninę poliaminy i aniliny.

Przykład Va (rysunek 1); Postępuje się w sposób opisany w przykładzie V, przy czym stosuje się następujące strumienie: 650 części/godz. wodny roztwór składający się z:

- 16% poliaminy — metylenodwuaniolina i wyższe poliaminy
- 15% kwas metanosulfonowy
- 69% wody

oraz 150 części/godz. roztwór organiczny składający się ze 120 części aniliny i 30 części o-dwuchlorobenzenu. Przewodem 4 otrzymuje się wodny roztwór zawierający 22% metanosulfonianu aniliny i metylenodwuanioliny. Otrzymana przez zobojętnienie amina składa się z 98% aniliny i 2% metylenodwuanioliny.

Przykład Vb (rysunek 2); Postępuje się w sposób opisany w przykładzie V, z tym, że przewodem 2 wprowadza się aniliną w ilości 90 części/godz., a przewodem 2a 60 części/godz. roztworu składającego się z 30 części aniliny i 30 części o-dwuchlorobenzenu. Otrzymana przewodem 4 sól w wodnym roztworze jest praktycznie czystym metanosulfonianem aniliny. Przewodem 3 otrzymuje się mieszaninę poliaminy i aniliny.

Przykład Vc. (rysunek 3); Postępuje się w sposób podany w przykładzie V z tą różnicą, że przewodem 2 i 2a wprowadza się anilinę w ilości po 50 części/godz. Fazy organiczne separatorów S₃ i S₄ prowadzi się odpowiednimi przewodami razem do mieszalnika M₂. Przewodem 4 otrzymuje się wodny roztwór zawierający 16% chlorowodoru aniliny. Sól jest praktycznie wolna od metylenoduaniliny.

Przykład VI. Do wykonania przykładu stosuje się sześciostopniowe urządzenia do wymiany z separatorami i mieszalnikami 5—10, przedstawione na rysunku 4.

Przewodem 12 prowadzi się wodę z końcowego płukania mieszaniny poliaminy i aniliny. Roztwór kondensacyjny z chlorowodorem doprowadza się przewodami 11a, 11b i 11c tak, że stężenie chlorowodoru wynosi:

na 5 stopniu 1,5%

na 6 stopniu 3,5%

na 7 stopniu 5,6%.

Przewodami 15a, 15b i 15c wprowadza się anilinę, przy czym suma strumieni równa jest 25% objętościowym całkowitej sumy 12 + 11a, 11b i 11c. Przewodem 14 otrzymuje się mieszaninę aniliny i poliaminy zawierającą około 0,95% chlorowodoru, a przewodem 13 wodny roztwór chlorowodoru aniliny zawierający około 19% soli chlorowodorek aniliny i 5,6% aniliny. Po uzupełniającej ekstrakcji otrzymuje się roztwór chlorowodoru aniliny o stężeniu około 25%, który następnie zatęża się. Mieszaninę aniliny i poliaminy przemywa się wodą w urządzeniu ekstrakcyjnym przeciwprądowym i przerabia według stanu techniki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliamin z mostkami metylenowymi przez reakcję aryloamin z formaldehydem w obecności kwasów i wody, **znamienny tym**, że wodne roztwory soli poliaryloamin, które, ewentualnie po dodaniu wody, wykazują stężenie soli w fazie wodnej 2—50% i które posiadają takie stężenie, że tworzą z wyjściowymi aryloaminami heterogeniczny układ dwufazowy, miesza się z wyjściowymi aryloaminami w jednym albo kilku stopniach, we współ- albo przeciwprądzie, w temperaturze 20—100°C, przez co następuje wymiana wyjściowych aryloamin, przy czym na każdym stopniu stosunek objętościowy fazy organicznej do fazy wodnej wynosi 20:1—1:10, następnie powstałe fazy rozdziela się i wodną fazę wyjściowej aryloaminy doprowadza się znów do stopnia kondensacji, fazę poliaminy przemywa się wodą, a wodę z przemycia wprowadza się do obiegu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wymianę prowadzi się w temperaturze 20—35°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie soli poliaryloaminy w fazie wodnej nastawia się na 5—30%.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodaje się surowe roztwory soli poliaryloaminy, które zawierają jako kwaśne katalizatory kwas metanosulfonowy, kwas trójfluorooctowy lub ich mieszaniny.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że roztwór soli poliaryloaminy doprowadza się mniej więcej na środkowym stopniu wymiany.

6. Sposób wytwarzania poliamin z mostkami metylenowymi przez reakcję aryloamin z formaldehydem w obecności kwasów i wody, **znamienny tym**, że wodne roztwory soli poliaryloamin, które, ewentualnie po dodaniu wody, wykazują stężenie soli w fazie wodnej 2—50% i które posiadają takie stężenie, że tworzą z wyjściowymi aryloaminami heterogeniczny układ dwufazowy, miesza się z wyjściowymi aryloaminami w jednym albo kilku stopniach, z dodatkiem hydrofobowego rozpuszczalnika we współ- albo przeciwprądzie, w temperaturze 20—100°C, przez co następuje wymiana wyjściowych aryloamin, przy czym na każdym stopniu stosunek objętościowy fazy organicznej do fazy wodnej wynosi 20:1—1:10, następnie powstałe fazy rozdziela się i wodną fazę wyjściowej aryloaminy doprowadza się znów do stopnia kondensacji, fazę poliaminy przemywa się wodą, a wodę z przemycia wprowadza się do obiegu.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że w procesie ciągłym faza organiczna wprowadzana jest do obiegu na stopnie wymiany.

8. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że wymianę prowadzi się najpierw przy użyciu mieszaniny wyjściowej aryloaminy i rozpuszczalnika hydrofobowego, a następnie czystej aryloaminy.

9. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że zawartość hydrofobowego rozpuszczalnika w wyjściowej aryloaminie zmienia się ze stopnia na stopień.

10. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że wymianę końcową prowadzi się podzielonym strumieniem aryloaminy, przy czym strumienie cząstkowe prowadzi się znowu razem dopiero po 2 albo więcej stopniach.

11. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stężenie wyjściowej soli aryloaminy w wodzie ustawia się w ten sposób, że utrzymuje się układ dwufazowy.

12. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że roztwór soli poliaryloaminy doprowadza się mniej więcej na środkowym stopniu wymiany.

