



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0923052-1 B1

(22) Data do Depósito: 26/11/2009

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



(54) Título: PROCESSO PARA PROVER POLIFENIL POLIAMIDAS LIGADAS POR PONTE A METILENO A PARTIR DE ANILINA E FORMALDEÍDO, E, REATOR.

(51) Int.Cl.: C07C 209/60; C07C 209/78

(30) Prioridade Unionista: 22/12/2008 EP 08172566.5

(73) Titular(es): HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC

(72) Inventor(es): CHRISTOPHER JOHN MITCHELL; AVELINO CORMA CANOS; ROBERT HENRY CARR; PABLO BOTELLA ASUNCION

“PROCESSO PARA PROVER POLIFENIL POLIAMINAS LIGADAS POR PONTE A METILENO A PARTIR DE ANILINA E FORMALDEÍDO, E, REATOR”

A presente invenção se refere a processos para a produção de polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, tais como isômeros de diaminodifenilmetano, e homólogos superiores ou polímeros superiores dos mesmos, em particular 4,4'- diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano e/ou 2,2'- diaminodifenilmetano. Os processos aplicam uma reação catalítica, e usam anilina e formaldeído como produtos base.

Diaminodifenilmetano (MDA) é um intermediário para a preparação de resinas epóxi, assim como para a preparação de diisocianato de difenilmetano (MDI) que, por sua vez, é um reagente para a produção de polímeros com base em uretano/uréia. Diaminodifenilmetano, e mais em geral polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, são preparados tipicamente a partir de anilina, ou a partir de derivados de anilina, reagindo os mesmos com formaldeído na presença de uma solução de um ácido forte tais como, por exemplo, ácido clorídrico, sulfúrico ou fosfórico. Fontes literárias que descrevem este tipo de síntese são: J. Am. Chem. Soc. 57, 888, 1935; Chem. Tech., Novembro de 1984, 670; Kirk Othmer, Vol. II, 3ª Edição 338-348.

Para reduzir as desvantagens dos ácidos fortes usados durante o processo, vários catalisadores foram sugeridos para catalisar a reação do condensado de anilina e formaldeído, também conhecido como aminal, para polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno. Alguns catalisadores, tais como terra diatomácea, argila ou zeólitas foram sugeridas, mas sofrem de uma atividade insuficiente ou tempos de vida útil muito curtos, como é descrito em US6410789.

O uso de zeólitas diferentes em uma reação de uma etapa para a produção de polifenil poliamina ligada por ponte a metileno, mais particularmente MDA, é descrito em US6380433.

Em US4039580, um processo de duas etapas é descrito, no qual condensado sem água, provido pela condensação de anilina e formaldeído, é reagido primeiro em amino benzil amina por uma primeira reação catalisada, depois do que ele é reagido ainda em polifenil poliamina ligada por ponte a metileno. Os catalisadores para ambas as reações catalíticas são terras diatomáceas, argilas ou zeólitas.

Além disso, durante a conversão de amina para MDA, uma reação lateral ocorre, formando os chamados MDA N-metilados. Os grupos N-metilados não podem ser transformados em isocianatos, e consequentemente podem afetar negativamente a provisão de poliuretano ou poliuréia, quando reagindo poli- ou diisocianatos com compostos isocianato reativos.

A seletividade de vários catalisadores apropriados para prover polifenil poliamina ligada por ponte a metileno, e sua tendência para catalisar a conversão de amina para MDA N-metilado é descrita em "Amorphous aluminosilicate catalysts for hydroxylation of aniline and phenol" de C. Perego *et al.* publicado em Applied Catalysis A: general 307 (2006) 128-136. Também o documento "Replacing HCl by solid acids in the industrial processes: synthesis of diamino diphenyl methane (DADPM) for producing polyurethanes", de A. Corma *et al.*, chemical communication 2004, páginas 2008-2010, descreve estes aspectos para catalisadores diferentes apropriados.

Uma outra exigência dos catalisadores quando usados em processos industriais é sua vida útil e tempo de vida. Catalisadores têm tipicamente tendência a obstruir ou desativar ao longo do tempo. A limpeza do leito do catalisador é exigida para recuperar o catalisador. Tal limpeza exige que o processo seja paralisado ou pelo menos que o leito de catalisador seja retirado do fluxo do processo. Tal manutenção causa não apenas trabalho e custos adicionais, mas também pode causar desgaste para o leito do catalisador e pode causar perdas de rendimento.

É o objetivo da presente invenção prover um processo ou método para prover polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, em particular isômeros de diaminodifenilmetano, e homólogos superiores dos mesmos ou polímeros superiores dos mesmos, que provejam uma vida útil e tempo de vida mais longo para os leitos ou leito de catalisador usado. É um objetivo da presente invenção prover um processo ou método para prover polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, em particular isômeros de diaminodifenilmetano, e homólogos superiores dos mesmos ou polímeros superiores dos mesmos, que exigem menos intervenções de manutenção para limpeza dos leitos ou leito de catalisador.

Alguns processos de acordo com a presente invenção têm a vantagem de que um teor de diamina nas polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno providas na faixa de 30 % em peso a 85 % em peso pode ser obtido. No caso preferido de diaminodifenilmetano (MDA), a quantidade total de 4,4'-MDA pode ser preferivelmente na faixa de mais do que 75 % em peso, a % m peso sendo acima do peso total das diaminas presentes.

Alguns processos de acordo com a presente invenção têm a vantagem de que o processo pode ser operado usando quantidades relativamente baixas de anilina em comparação com a quantidade de formaldeído, isto é, que podem ser operados com relação molar baixa de anilina para formaldeído (daqui em diante referida como relação molar A/F) para prover o condensado. Alguns processos de acordo com a presente invenção têm a vantagem de que o processo não exige necessariamente a mudança da A/F inicial, como usado para prover o condensado através de todo o processo. Alguns processos de acordo com a presente invenção têm a vantagem de que uma quantidade total baixa de grupos N-metila pode ser gerada nas polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno providas.

Algumas ou todas estas vantagens podem ser obtidas usando um processo de acordo com a presente invenção.

De acordo com um primeiro aspecto da presente invenção, um processo para prover polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno a partir de anilina e formaldeído de acordo com a presente invenção compreende as etapas subsequentes de

- 5 a) condensar anilina e formaldeído, provendo um condensado;
- b) reagir, em uma primeira etapa de reação catalítica, o referido condensado sobre um catalisador sólido sendo escolhido dentre o grupo consistindo de argilas, silicatos, sílica-aluminas e resinas de troca iônica, pelo qual uma mistura intermediária é provida, a mistura intermediária
10 compreendendo amino benzil aminas;
- c) converter, em uma etapa subsequente de reação catalítica, a referida mistura intermediária em polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno na presença de um catalisador sólido subsequente sendo escolhido dentre um grupo consistindo de zeólitas, zeólitas deslaminadas e materiais
15 mesoporosos ordenados, desse modo provendo as referidas polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno. O termo "polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno" inclui ambos, isômeros de diaminodifenilmetano, e homólogos superiores dos mesmos ou polímeros superiores dos mesmos. O processo em particular é apropriado para prover
20 isômeros de diaminodifenilmetano tais como 4,4'- diaminodifenilmetano, 2,4'- diaminodifenilmetano e/ou 2,2'-diaminodifenilmetano.

A condensação da anilina e formaldeído e conversão do condensado, também referida como condensado neutro e frequentemente chamada "aminal", pode ser executada em uma e na mesma etapa, mas são
25 preferivelmente duas etapas consecutivas e distintas.

A condensação da anilina e formaldeído é preferivelmente obtida pela reação de anilina e formaldeído na ausência de um catalisador a uma temperatura da reação dentro da faixa de cerca de 30° C a cerca de 100° C. Após a reação ter sido completada, a água em excesso pode ser removida

por uma variedade de meios tais como separação física, destilação etc. A relação molar de anilina para formaldeído, isto é, a relação molar A/F é escolhida na faixa de 2 a 3,5, preferivelmente na faixa de 2,5 a 3,5, tal como na faixa de 2,5 a 3,2, por exemplo, na faixa de 2,5 a 3.

5 Em geral, foi verificado que quanto mais baixa a relação A/F usada, mais espécies com peso molecular mais alto são formadas. À medida que quantidades progressivamente maiores de anilina são usadas, o rendimento de amina é progressivamente aumentado, enquanto a quantidade de espécies com peso molecular mais alto diminui.

10 O formaldeído pode ser empregado em qualquer de suas formas comercialmente disponíveis. Desse modo, formalina, paraformaldeído, soluções de metanol estabilizadas de formaldeído, gás, etc., podem ser empregadas.

 As condições para a conversão do condensado em uma mistura
15 intermediária incluem uma temperatura da reação dentro da faixa de cerca de 30° C a cerca de 100° C e mais preferivelmente dentro da faixa de cerca de 30° C a cerca de 70° C. A pressão não é particularmente crítica com relação ao processo. Entretanto, a pressão deve ser suficiente para prover condições para reação da fase líquida. Desse modo, pressões na faixa de 0,1 a 5MPa podem
20 preferivelmente ser empregadas.

 A conversão da mistura intermediária em polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, tais como isômeros de diaminodifenilmetano, e homólogos superiores dos mesmos ou polímeros superiores, de acordo com a presente invenção, é realizada através da reação da mistura intermediária
25 sobre um ou mais catalisadores, com uma temperatura da reação dentro da faixa de cerca de 70° C a cerca de 250° C, e mais preferivelmente dentro da faixa de cerca de 100° C a cerca de 200° C. A temperatura da reação é superior a usada para a conversão do condensado. A pressão não é particularmente crítica com relação ao processo. Entretanto, a pressão deve ser suficiente para

prover condições para reação da fase líquida. Desse modo, pressões na faixa de 0,1 a 5MPa podem ser empregadas.

De acordo com algumas formas de realização da presente invenção, o catalisador usado na primeira etapa de reação catalítica para
5 prover as misturas intermediárias pode ser escolhido dentre o grupo consistindo de material de folha de silicato e argilas.

Exemplos de tais materiais preferidos incluem caulinitas, montmorilonitas, hectoritas, sepiolitas e atapulgitas.

A reação catalítica como referida na etapa b) é para transferir o
10 condensado em amino benzil aminas, tais como 2-aminobenzilanilina e 4-aminobenzilanilina (também conhecidas como 2-ABA, 4-ABA respectivamente) e homólogos superiores.

A conversão do condensado dentro da mistura intermediária compreendendo amino benzil aminas, é preferivelmente executada de modo
15 que pelo menos 90 % em peso do amina do condensado neutro é convertido em amino benzil aminas. Preferivelmente 70 % em peso da mistura intermediária são amino benzil aminas.

A mistura intermediária compreende preferivelmente apenas até 0,5 % em peso de substâncias N-metiladas.

20 A mistura intermediária compreende preferivelmente apenas até 20 % em peso de polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, tais como 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano e/ou 2,2'-diaminodifenilmetano.

A conversão do condensado em uma mistura intermediária
25 pode ser realizada em batelada, semi-continuamente ou continuamente. Preferivelmente reatores de leito fixo podem ser empregados. A forma das partículas do catalisador pode ser variada de acordo com a configuração preferida do reator, e pode incluir partículas micro-esferoidais, grânulos, extrusados, pelotas etc. A reação pode ser realizada também usando um ou

mais reatores e tipos de catalisador em combinação

Os catalisadores formados podem incluir um aglutinante, tal como sílica, sílica-alumina e alumina. Para a configuração preferida do reator de leito fixo, a velocidade espacial horária mássica (WHSV) para a conversão do condensado para a mistura intermediária pode preferivelmente estar na faixa de 0,1 a 10 por hora. Velocidade espacial horária mássica (WHSV) é o fluxo da massa por hora por unidade de massa de catalisador.

Na segunda etapa catalítica, preferivelmente, o catalisador sólido usado na conversão de misturas intermediárias em polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno é uma zeólita, uma zeólita deslaminada ou um material mesoporoso ordenado. De acordo com algumas formas de realização da presente invenção, o catalisador subsequente pode ser escolhido dentre o grupo consistindo de zeólita Beta, zeólita deslaminada ITQ2, zeólita deslaminada ITQ 18 e o material mesoporoso ordenado MCM-41.

O catalisador usado para a conversão da mistura intermediária em polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, tais como isômeros de diaminodifenilmetano, e homólogos superiores dos mesmos ou polímeros superiores preferivelmente é um catalisador do grupo de uma variedade de catalisadores ácidos heterogêneos, incluindo zeólitas, zeólitas deslaminadas e materiais mesoporosos ordenados. Exemplos de zeólitas que podem ser usadas dentro do escopo da presente invenção incluem mordenita, faujasita zeólita Y, MCM22, ERB-I e Beta. Exemplos de zeólitas deslaminadas que podem ser usadas são ITQ2, ITQ6, ITQ 18 e ITQ20. A classe de materiais mesoporosos ordenados inclui MCM-41, MCM-48, SBA- 15 e MCM-56. Catalisadores preferidos são zeólita Beta e zeólitas deslaminadas ITQ2 e ITQ 18, e o material mesoporoso ordenado MCM-41.

A reação da mistura intermediária em polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, tais como isômeros de diaminodifenilmetano, e homólogos superiores dos mesmos ou polímeros superiores, de acordo com a

presente invenção, pode ser realizada em batelada, semi-continuamente ou continuamente. Preferivelmente reatores de leito fixo podem ser empregados. A forma das partículas do catalisador pode ser variada de acordo com a configuração preferida do reator, e pode incluir partículas micro-esferoidais, grânulos, extrusados, pelotas etc. A reação pode ser realizada também usando um ou mais reatores e tipos de catalisador em combinação.

Os catalisadores formados podem incluir um aglutinante, tais como sílica, sílica-alumina e alumina. Para a configuração preferida do reator de leito fixo, a velocidade espacial horária mássica (WHSV) para a conversão da mistura intermediária para polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno sobre um reator de leito fixo pode preferivelmente estar na faixa de 0,1 a 10 por hora. Velocidade espacial horária mássica (WHSV) é o fluxo da massa por hora por unidade de massa de catalisador.

A conversão da mistura intermediária compreendendo amino benzil aminas em polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, é preferivelmente executada de modo que pelo menos 99 % em peso de amino benzil aminas da mistura intermediária é convertido em polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno. Quando isômeros de diaminodifenilmetano tais como 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano e/ou 2,2'-diaminodifenilmetano devem ser providos, preferivelmente de 50 a 80 % em peso de polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno são 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano ou 2,2'-diaminodifenilmetano. Mais preferido, pelo menos 60 % em peso de polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno são 4,4'-diaminodifenilmetano.

As polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno preferivelmente compreendem apenas até 0,5 % em peso de compostos N-metilados.

Esta reação catalítica subsequente converte estas amino benzil aminas em polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, tais como, por

exemplo, isômeros de diaminodifenilmetano tais como 4,4'-diaminodifenilmetano (também conhecido como 4,4'-MDA ou p,p'-MDA), 2,4'-diaminodifenilmetano (também conhecido como 2,4'-MDA ou o,p'-MDA) e/ou 2,2'-diaminodifenilmetano (também conhecido como 2,2'-MDA ou o,o'-MDA). Estas polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, tais como, por exemplo, diaminodifenilmetano, podem ser usadas para prover di- ou poliisocianatos pela fosgenação das polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno.

A concentração de isômeros de diaminodifenilmetano tais como 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano e/ou 2,2'-diaminodifenilmetano pode ser determinada usando rotinas e equipamento padrão analítico disponível, bem conhecido na arte.

Uma reação lateral durante o processo é a formação de compostos compreendendo grupos N-metila. Embora o requerente não queira ser limitado por qualquer teoria, acredita-se que os compostos N-metilados são formados em particular quando ambas amino benzil aminas e aminais estão presentes na mesma reação, a reação sendo catalisada por um catalisador sólido.

Estes grupos N-metilados não podem ser transformados em grupos isocianato por fosgenação, e sua presença no di- ou poliisocianato resultante perturba a reação de uso dos di- ou poliisocianatos com grupos reativos para prover poliuretano.

O processo de acordo com a invenção desse modo inclui uma conversão catalítica em duas etapas de condensado para polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno.

Embora a razão por traz disso não seja clara, foi verificado que a combinação de uso de um catalisador sólido dentre o grupo consistindo de argilas, silicatos, sílica-aluminas e resinas de troca iônica, para prover misturas intermediárias compreendendo amino benzil aminas e, por

consequente o uso de um catalisador sólido subsequente sendo escolhido dentre o grupo consistindo de zeólitas, zeólitas deslaminadas e materiais mesoporosos ordenados, para prover as polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, resulta em ambos uma quantidade reduzida de compostos N-metilados nas polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, enquanto a vida útil ou tempo de vida do segundo catalisador pode ser estendida significativamente.

A quantidade de compostos N-metilados nas polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno pode ser determinada usando $^1\text{H-NMR}$.

Os compostos N-metilados, são preferivelmente mantidos dentro de uma faixa de 0,1 a 0,5 % em peso.

Uma vantagem da provisão de duas etapas catalíticas distintas no processo de acordo com a presente invenção, é que a atividade do catalisador usado para converter a mistura intermediária em polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, tais como isômeros de diaminodifenilmetano, e homólogos superiores dos mesmos ou polímeros superiores, é significativamente aumentada, quando comparado ao uso do mesmo catalisador para realizar a conversão completa de anilina e formaldeído para polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, tais como isômeros de diaminodifenilmetano, e homólogos superiores dos mesmos ou polímeros superiores. Uma duplicação de atividade pode ser observada.

Adicionalmente, a vida útil deste catalisador é aumentada, resultando em menos tempo de paralisação no processo para intervenções de manutenção no processo estrutural ou ocasional e um uso mais econômico deste catalisador.

As polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno da presente invenção são utilizáveis para uma variedade de propósitos. Por exemplo, elas podem ser usadas como matéria prima para a produção de di- e poliisocianatos correspondentes. Elas podem ser usadas também na produção

de polióis, formados através da reação de polimerização dos produtos diamina e poliaminas desta invenção com óxido de etileno ou óxido de propileno ou em sistemas de resina epóxi.

De acordo com um segundo aspecto da presente invenção, um reator apropriado para realizar um processo para prover diaminodifenilmetano de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção é provido.

De acordo com este aspecto da invenção, um reator para prover polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno é provido. O reator compreende

a) um primeiro sistema de reação catalítica equipado para receber um condensado de anilina e formaldeído, o referido primeiro sistema de reação compreendendo um catalisador sólido sendo escolhido dentre o grupo consistindo de argilas, silicatos, sílica-aluminas e resinas de troca iônica, o primeiro sistema de reação catalítica sendo ajustado para reagir o condensado a uma temperatura da reação dentro da faixa de cerca de 30° C a cerca de 100° C, sobre o catalisador sólido para prover uma mistura intermediária compreendendo amino benzil aminas;

b) um segundo sistema de reação catalítica, equipado para receber a mistura intermediária do primeiro sistema de reação, o segundo sistema de reação catalítica compreendendo um catalisador sólido sendo escolhido dentre o grupo consistindo de zeólitas, zeólitas deslaminadas e materiais mesoporosos ordenados, o segundo sistema de reação catalítica sendo ajustado para reagir a mistura intermediária sobre o catalisador sólido a uma temperatura dentro da faixa de cerca de 70° C a cerca de 250° C, a temperatura da reação no segundo sistema de reação catalítica sendo superior a temperatura da reação no primeiro sistema de reação catalítica, o segundo sistema de reação catalítica provendo desse modo polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno.

Cada dos sistemas de reação pode ser um sistema

compreendendo uma ou uma pluralidade de unidades de reator, cada unidade compreendendo um ou mais tubos cheios com o catalisador, tubos os quais são carregados com os produtos a serem reagidos em paralelo. Os tubos podem ser orientados verticalmente substancialmente, e o fluxo do produto pode ser de baixo para cima ou de cima para baixo.

Cada dos sistemas de reação pode compreender uma pluralidade de unidades de reator sendo acopladas sobre as outras em série.

No primeiro sistema de reação, cada unidade de reator pode ser provida com um catalisador sólido sendo escolhido dentre o grupo consistindo de argilas, silicatos, sílica-aluminas e resinas de troca iônica. Os catalisadores sólidos podem variar entre estas unidades de reator. Alternativamente ou adicionalmente, cada unidade de reator pode compreender um leito tendo camadas subsequentes de catalisador sólido diferente.

No segundo sistema de reação, cada unidade de reator pode ser provida com um catalisador sólido sendo escolhido dentre o grupo consistindo de zeólitas, zeólitas deslaminadas e materiais mesoporosos ordenados. Os catalisadores sólidos podem variar entre estas unidades de reator. Como um exemplo, o segundo sistema de reator poderia consistir de dois reatores com um aquecedor intermediário, o primeiro reator contendo o catalisador sólido ITQ1 8, e a segunda unidade de reator após o aquecedor contendo uma camada do catalisador sólido ITQ18 seguido por uma camada do catalisador sólido ITQ2.

Cada unidade de reator pode ser uma unidade de reator adiabático. Entre as unidades subsequentes de reator adiabático, o líquido do processo pode ser resfriado. Este é em particular o caso para o primeiro sistema de reação catalítica, quando o primeiro sistema de reação catalítica compreende duas ou mais unidades de reator adiabático acopladas em série. Entre as unidades subsequentes de reator adiabático, o líquido do processo pode ser aquecido. Este é em particular o caso para o segundo sistema de reação catalítica, quando o segundo sistema de reação catalítica compreende

duas ou mais unidades de reator adiabático acopladas em série.

O reator de acordo com a presente invenção pode compreender ainda um sistema de condensação para condensar anilina e formaldeído. Este sistema de condensação é acoplado ao primeiro sistema de reação catalítica para
5 prover o condensado como influente deste primeiro sistema de reação catalítica.

As reivindicações dependentes e independentes descrevem aspectos particulares e preferidos da invenção. Aspectos das reivindicações dependentes podem ser combinados com aspectos de outras reivindicações dependentes ou independentes como apropriado.

10 As características acima e outras, aspectos e vantagens da presente invenção se tornaram aparentes a partir da descrição detalhada seguinte.

Esta descrição é dada apenas como forma de exemplo, sem limitar o escopo da invenção.

15 A presente invenção será descrita com relação a formas de realização em particular. Deve ser observado que o termo "compreendendo", usado nas reivindicações, não deve ser interpretado como sendo restrito para os significados listados daqui em diante; ele não exclui outros elementos ou etapas. Ele é desse modo para ser interpretado como especificando a presença de
20 aspectos, etapas ou componentes especificados como referidos a, mas não exclui a presença ou adição de um ou mais outros aspectos, etapas, componentes, ou grupos do mesmo. Desse modo, o escopo da expressão "um dispositivo compreendendo os meios A e B" não deveria ser limitado a dispositivos consistindo apenas dos componentes A e B. Isto significa que com relação a
25 presente invenção, os únicos componentes relevantes do dispositivo são A e B.

Através desta especificação, referências a "uma forma de realização" ou "a forma de realização" são feitas. Tais referências indicam que um aspecto particular, descrito em relação à forma de realização está incluído em pelo menos uma forma de realização da presente invenção. Desse modo,

as aparições das frases "em uma forma de realização" ou "na forma de realização" em vários locais através desta especificação não estão todas se referindo necessariamente a mesma forma de realização, embora elas pudessem. Além disso, os aspectos particulares ou características podem ser combinadas de qualquer maneira apropriada em uma ou mais formas de realização, como será aparente para os versados na arte a partir desta descrição.

Os termos seguintes são providos apenas para auxiliar o entendimento da invenção. A menos que de outra forma especificado, o termo "% em peso" ou porcentagem em peso de um componente se refere ao peso do componente sobre o peso total da composição em que o componente está presente e da qual ele é parte.

Os exemplos seguintes ilustram processos de acordo com a invenção. É entendido que estes exemplos são meramente ilustrativos, e que a invenção não é limitada pelos mesmos.

Exemplo 1:

a) Síntese do condensado neutro

4000 ml de anilina foram adicionados a um reator de 5 litros aquecido com óleo. Enquanto a temperatura foi aumentada para 60° C, 825 ml de formalina aquosa a 47 % foram adicionados, durante um período de 20 minutos com agitação contínua. Durante a adição da formalina a temperatura aumentou para cerca de 70° C. Logo que a adição de formalina foi completada, a mistura foi agitada por outros 30 minutos enquanto a temperatura caiu para cerca de 55° C. A mistura foi deixada para separação da fase durante a noite, em seguida a camada orgânica (fundo) foi coletada e armazenada em um forno a 50° C.

b) Conversão do condensado em uma mistura intermediária em uma primeira etapa catalítica

Condensado neutro foi alimentado por 96 horas a uma taxa de fluxo de 0,7 ml/min. para uma coluna de 2,54 centímetros de diâmetro recheada com 80 g de comprimidos de sílica-alumina (Si-1221T, Engelhard), mantido em

um forno aquecido eletricamente a uma temperatura de 90° C. A mistura intermediária assim obtida foi coletada e armazenada a 50° C até necessário.

c) *Conversão da mistura intermediária em polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, em particular em diaminodifenilmetano através de uma reação catalítica subsequente.*

A mistura intermediária foi alimentada por um período de 48 horas a uma taxa de fluxo de 0,7 ml/min. para uma coluna de 2,54 centímetros de diâmetro recheada com 42g de catalisador ITQI 8 (extrusados de 1,2 mm de diâmetro) a uma temperatura de 125° C. O produto da reação, compreendendo diaminodifenilmetano, foi analisado em intervalos por cromatografia gasosa (GC).

Durante um período de 48 horas o rendimento de diaminodifenilmetano como determinado pela análise de GC declinou de 38 % em peso para 31 % em peso. Aproximadamente 82 % do diaminofenilmetano era 4,4'- diaminofenilmetano.

Exemplo 2:

a) *Síntese do condensado neutro*

Condensado neutro foi preparado da mesma maneira que no Exemplo 1.

b) *Conversão do condensado em uma mistura intermediária em uma primeira etapa catalítica*

Condensado neutro foi alimentado por 60 horas a uma taxa de fluxo de 1 ml/min. para uma coluna de 2,54 centímetros de diâmetro recheada com 100 g de uma argila ácida ativada (F25, Engelhard), mantido em um forno eletricamente aquecido a uma temperatura e 70° C. A mistura intermediária foi coletada e armazenada a 50° C até necessário.

c) *Conversão da mistura intermediária em polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, em particular em diaminodifenilmetano através de uma reação catalítica subsequente.*

A mistura intermediária foi alimentada por um período de 55

horas a uma taxa de fluxo de 1 ml/min. para uma coluna de 2,54 centímetros de diâmetro recheada com 41 g de catalisador ITQ 18 (extrusados de 1,2 mm de diâmetro) a uma temperatura de 130° C. O produto da reação foi analisado em intervalos por cromatografia gasosa (GC).

5 Durante um período de 48 horas o rendimento de diaminodifenilmetano como determinado pela análise de GC declinou marginalmente de 38% em peso para 35 % em peso. Aproximadamente 85 % do diaminofenilmetano era 4,4'- diaminofenilmetano.

Exemplo 3:

10 a) *Síntese do condensado neutro*

Condensado neutro foi preparado da mesma maneira que no Exemplo 1.

b) *Conversão do condensado em uma mistura intermediária em uma primeira etapa catalítica*

15 Condensado neutro foi alimentado por 48 horas a uma taxa de fluxo de 1 ml/min. para uma coluna de 2,54 centímetros de diâmetro recheada com 52 g de um material de aluminossilicato amorfo hidratado (T4649, Sud-Chemie), mantido em um forno aquecido eletricamente a uma temperatura de 80° C. A mistura intermediária foi coletada e armazenada a 50° C até necessário.

20 c) *Conversão da mistura intermediária em polifenil poliamidas ligadas por ponte a metileno, em particular em diaminodifenilmetano através de uma reação catalítica subsequente.*

A mistura intermediária foi alimentada por um período de 48 horas a uma taxa de fluxo de 1 ml/min. para uma coluna de 2,54 centímetros de diâmetro recheada com 42 g de catalisador ITQ 18 (extrusados de 1,2 mm de diâmetro) a uma temperatura de 125° C. O produto da reação foi analisado em intervalos por cromatografia gasosa (GC).

25 Durante um período de 48 horas o rendimento de diaminodifenilmetano como determinado pela análise de GC declinou

marginalmente de 41 % em peso para 40 % em peso. Aproximadamente 80 % do diaminofenilmetano era 4,4'- diaminofenilmetano.

Exemplo 4:

a) Síntese do condensado neutro

5 Condensado neutro foi preparado da mesma maneira que no Exemplo 1.

b) Conversão do condensado em uma mistura intermediária em uma primeira etapa catalítica

10 Condensado neutro foi tratado da mesma maneira que no Exemplo 3.

c) Conversão da mistura intermediária em polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno, em particular em diaminodifenilmetano através de uma reação catalítica subsequente.

15 A mistura intermediária foi alimentada por um período de 68 horas a uma taxa de fluxo de 1 ml/min. para uma coluna de 2,54 centímetros de diâmetro recheada com 50 g de catalisador zeólita Beta (CP814, PQ Corporation) a uma temperatura de 125° C. O produto da reação foi analisado em intervalos por cromatografia gasosa (GC).

20 Durante um período de 67 horas o rendimento de diaminodifenilmetano como determinado pela análise de GC declinou de 45 % em peso para 43 % em peso. Aproximadamente 68 % do diaminofenilmetano era 4,4'- diaminofenilmetano.

Exemplo 5 (Comparativo) - conversão do condensado em diaminodifenilmetano usando uma etapa de reação catalítica:

25 *a) Síntese do condensado neutro*

Condensado neutro foi preparado da mesma maneira que no Exemplo 1.

b) conversão de condensado em diaminodifenilmetano compreendendo produto da reação

O condensado foi alimentado por um período de 69 horas a uma taxa de fluxo de 1 ml/min. para uma coluna de 2,54 centímetros de diâmetro recheada com 41 g de catalisador ITQ1 8 (extrusados de 1,2 mm de diâmetro) a uma temperatura de 125° C. O produto da reação foi analisado em intervalos por cromatografia gasosa (GC).

Durante um período de 69 horas o rendimento de diaminodifenilmetano como determinado pela análise de GC declinou significativamente de 37 % em peso para menos do que 20 % em peso. Aproximadamente 81 % do diaminofenilmetano era 4,4'- diaminofenilmetano.

Exemplo 6 (Comparativo) - conversão de condensado em diaminodifenilmetano usando uma etapa de reação catalítica:

a) Síntese do condensado neutro

Condensado neutro foi preparado da mesma maneira que no Exemplo 1.

b) conversão de condensado em diaminodifenilmetano compreendendo produto da reação

O condensado foi alimentado por um período de 68 horas a uma taxa de fluxo de 1 ml/min. para uma coluna de 2,54 centímetros de diâmetro recheada com 50 g de catalisador zeólita Beta (CP814, PQ Corporation) a uma temperatura de 125° C. O produto da reação foi analisado em intervalos por cromatografia gasosa (GC).

Durante um período de 68 horas o rendimento de diaminodifenilmetano como determinado pela análise de GC declinou significativamente de 41 % em peso para 11 % em peso. Aproximadamente 70 % do diaminofenilmetano era 4,4'- diaminofenilmetano.

Deve ser entendido que embora formas de realização preferidas e/ou materiais foram discutidos por prover formas de realização de acordo com a presente invenção, várias modificações ou mudanças podem ser feitas sem se desviar do escopo e espírito desta invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para prover polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno a partir de anilina e formaldeído caracterizado pelo fato de que o processo compreende as etapas subsequentes de

5 a) condensar anilina e formaldeído, provendo um condensado, a relação molar de anilina para formaldeído sendo escolhida na faixa de 2 a 3,5;

b) reagir, em uma primeira etapa de reação catalítica, a uma temperatura da reação dentro da faixa de 30° C a 100° C, referido condensado sobre um catalisador sólido sendo escolhido dentre o grupo consistindo de
10 argilas, silicatos, sílica-aluminas e resinas de troca iônica, pelo qual uma mistura intermediária é provida, a mistura intermediária compreendendo amino benzil aminas;

c) converter, em uma etapa subsequente de reação catalítica, a uma temperatura dentro da faixa de 70° C a 250° C, a temperatura da reação
15 na referida etapa subsequente de reação catalítica é superior a da temperatura da reação na referida primeira etapa de reação catalítica, a referida mistura intermediária em polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno na presença de um catalisador sólido subsequente sendo escolhido dentre um grupo consistindo de zeólitas, zeólitas deslaminadas e materiais mesoporosos
20 ordenados, desse modo provendo as referidas polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador usado na primeira etapa de reação catalítica é escolhido dentre o grupo consistindo de material de folha de
25 silicato e argila.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 2, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador subsequente é escolhido dentre o grupo consistindo de zeólita Beta, zeólita deslaminada ITQ2, zeólita deslaminada ITQ 18 e o material mesoporoso ordenado MCM-41.

4. Reator para um processo para prover polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende

5 a) um primeiro sistema de reação catalítica equipado para receber um condensado de anilina e formaldeído, o referido primeiro sistema de reação compreendendo um catalisador sólido sendo escolhido dentre o grupo consistindo de argilas, silicatos, sílica-aluminas e resinas de troca iônica, o referido primeiro sistema de reação catalítica sendo ajustado para reagir o referido condensado a uma temperatura da reação dentro da faixa de 10 30° C a 100° C, sobre o referido catalisador sólido para prover uma mistura intermediária compreendendo amino benzil aminas;

b) um segundo sistema de reação catalítica, equipado para receber a referida mistura intermediária do referido primeiro sistema de reação, o segundo sistema de reação catalítica compreendendo um catalisador 15 sólido sendo escolhido dentre o grupo consistindo de zeólitas, zeólitas deslaminadas e materiais mesoporosos ordenados, o referido segundo sistema de reação catalítica sendo ajustado para reagir a referida mistura intermediária sobre o referido catalisador sólido a uma temperatura dentro da faixa de 70° C a 250° C, a temperatura da reação no referido segundo sistema de reação 20 catalítica sendo superior a temperatura da reação no primeiro sistema de reação catalítica, o segundo sistema de reação catalítica provendo desse modo polifenil poliaminas ligadas por ponte a metileno.