

179143

179143



PATENTE DE INVENCION

que por 20 años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de FRANCO CODIGNOLA y MARIO PIACENZA, ambos de nacionalidad italiana y domiciliados en TURIN (Italia), por : "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE RESINAS POLIAMIDICAS". - - - - -

Memoria descriptiva

En consideración del coste del fenol, del cual se obtienen habitualmente las resinas poliamídicas, relativamente elevado en comparación con el coste del furfurool, los solicitantes han ideado el procedimiento siguiente para la obtención de los ácidos n-metileno-bicarboxílicos de la n-metileno-diamina y de los ω -aminoácidos del furfurool, con la ventaja del reducido coste de la materia prima, de la que se dispone, ya en la actualidad, en cantidades muy importantes que serán prácticamente ilimitadas en el porvenir, ya que el furfurool se obtiene fácilmente de un gran número de sub-productos agrícolas, como la paja, cañamiza, raspas de maíz, paja y similares.

El procedimiento según la invención será descrito de manera más detallada con referencia a los ejemplos siguientes.

Ejemplo N° 1.

a). Se someten a hidrogenación en un autoclave, a una presión de 2 atmósferas y a temperatura ambiente, durante 4 horas, 600 gramos de furfurool disueltos en 1800 centímetros cúbicos de alcohol de 95% en presencia de 12 gramos de negro de platino y de 14,4 centímetros cúbicos de una solución de cloruro ferroso de 0,1 M.

20 Por destilación fraccionada en el vacío se obtienen 63 gramos de alcohol n-amílico, 227 gramos de alcohol tetrahidrofurfurílico, 130 gramos de 1.2 pentametilenglicol y 51 gramos de 1,5 pentametilenglicol.

25 b). El alcohol tetrahidrofurfurílico así obtenido es hidrogenado en un autoclave a 300° y a 250 atmósferas durante 4 horas con 1% de cromito de cobre. Previa separación del catalizador, se separa el 1.5 pentametilenglicol por destilación fraccionada en el vacío del alcohol 1.5 tetrahidrofurfurílico inalterado y se devuelve al ciclo.

30 c). Se tratan dos partes de 1.5 pentametilenglicol en presencia de sulfato de sodio anhidro en reflujo con una corriente de ácido clorhídrico anhidro gaseoso. Se obtiene así 1.5 dicloropentano, punto de ebullición 176-178° C.

35 d). Se tratan dos gramo-moléculas de 1.5 dicloropentano con 4 gramo-moléculas de cianuro de sodio en reflujo en una solución alcohólica. Cuando la reacción ha concluido, se separa el alcohol en el vacío y se extrae el residuo con acetato de etilo que se elimina por destilación a presión atmosférica; el dinitrilo del ácido pimélico, punto de ebullición a 10 mm. 132-134. 5°, es destilado en el vacío.

e). El 1.5 pentametilendinitrilo así obtenido es dividido en dos partes:

40 1). Una parte es saponificada en caliente con tres partes de ácido clorhídrico fumante concentrado. Se obtiene cuantitativamente y se recristaliza ácido 1.5 pentametileno-dicarboxílico.

45 2). La otra parte del 1.5 pentametilendinitrilo es hidrogenada en un autoclave a 130° C. y 150 atmósferas con 4 partes de amoníaco líquido y 3% aproximadamente de níquel de Raney durante 3 horas. Previa separación del catalizador, se elimina el amoníaco por calentamiento y se opera la destilación fraccionada en el vacío separando la 1.7 heptametilendiamina; punto de ebullición 760 mm. 228-230° C.

50 f). El ácido 1.5 bicarboxílico y la 1.7 heptametilendiamina salificados juntos en presencia de deshidratantes proporcionan la sal para la polimerización subsiguiente.

Ejemplo N° 2.

55 a). 2 gramo-moléculas de 1.5 dicloropentano, obtenido de la manera descrita bajo a) b) c) del Ejemplo N° 1, son tratadas con amoníaco en presencia de catalizadores de cobre a una temperatura de 110° aproximadamente y a una presión de 10 atmósferas, obteniéndose 1.5 pentametilendiamina de la que se obtiene, por salificación con ácidos bicarboxílicos, la sal para la polimerización subsiguiente.



Ejemplo N° 3.

60 a). Se añade a 4.9 gramo-moléculas de pentametilenglicol obtenido de la manera descrita bajo a) b) del Ejemplo N° 1 una pequeña cantidad de ácido acético glacial, se pesa la cubeta que los contiene y se calienta en un baño de aceite a 120° C. aproximadamente.

65 Se hace burbujear cloruro de hidrógeno, se pesa la cubeta de vez en cuando hasta comprobar un aumento de peso de 180 gramos aproximadamente. La reacción es completa con formación del compuesto HO (CH₂)₅ Cl 1-cloro-5-oxipentano (pentametilenclorhidrina).

b). Dos gramo-moléculas del producto son tratadas bajo campana con la cantidad teórica de cianuro de sodio. Después de la reacción, se realiza la acidificación bajo campana al punto de ebullición con el fin de obtener el ω-oxiácido por saponificación del mononitrilo.

70 c). Se trata de nuevo el producto de la manera indicada bajo a) y se obtiene el compuesto Cl (CH₂)₅ COOH que se trata con NH₃, según descrito en el Ejemplo N° 2. El hidruro de cloro del ω-amino-capro-
75 nato de amonio proporciona entonces, por uno de los métodos de la química orgánica práctica, el ω-aminoácido NH₂ (CH₂)₅ COOH o el ácido ε-aminocaprónico del cual se obtiene, por deshidratación, el caprolactamo polimerizable.

Ejemplo N° 4.

80 a). Se tratan dos gramo-moléculas de 1.5 dicloropentano, obtenido de la manera descrita bajo a) b) c) del Ejemplo N° 1, bajo campana, con dos gramo-moléculas de cianuro de potasio. Después de la reacción, se saponifica el nitrilo con HCl fumante para obtener ácido ε-clorocaprónico.

85 b). Se trata una gramo-molécula de ácido ε-clorocaprónico (Cl (CH₂)₅ COOH con NH₃, como se indica bajo c) del Ejemplo N° 3 y se obtiene ácido ε-aminocaprónico H₂N (CH₂)₅ COOH que proporciona, por deshidratación, ε-caprolactamo.

Ejemplo N° 5.

90 a). Se hidrogenan dos gramo-moléculas de furfurool a 150° C. a 130 atmósferas con 10 gramos de cromito de cobre durante 20 minutos. Se obtiene cuantitativamente alcohol furfurílico.

b). Se hidrogenan dos gramo-moléculas de alcohol furfurílico a 130° C. y a 90 atmósferas con 8 gramos de níquel de Raney durante 80 minutos. Se separa el catalizador por centrifugación y se recoge por destilación fraccionada en el vacío el alcohol tetrahidrofurfurílico.

95 c). Se hace pasar una gramo-molécula de alcohol tetrahidrofurfurílico a través de una columna de catálisis conteniendo alúmina calenta-



- 100 da a 380-400° C. La cantidad de alcohol tetrahidrofurfurílico que
pasa por la columna tiene que ser tal que la reacción exotérmica de
deshidratación, que tiene lugar en contacto con el catalizador, no
haga subir la temperatura a más de 400° C. Se obtiene en el fondo
de la columna una mezcla de dihidropirano, de agua y de una pequeña
105 parte de productos de elevado punto de ebullición, que se destila
con el fin de separar el dihidropirano, punto de ebullición 760 mm.
86° C.
- d). Una gramo-molécula de dihidropirano es hidrogenada en un auto-
clave a 90° C., 50 atmósferas, en presencia de 8 gramos de níquel
110 de Raney, durante 55 minutos. Previa separación del catalizador, se
destila el líquido y se recoge la fracción consistente en tetrahydro-
pirano, que destila a 88-90° a 760 mm.
- e). Se trata una gramo-molécula de tetrahidropirano obtenido al punto
de ebullición en reflujo en una solución acuosa de ácido acético con
una corriente de ácido bromhídrico. Se obtiene 1.5 dibromopentano,
115 que se trata de la manera indicada en el Ejemplo N° 4 o bajo d) e)
f) del Ejemplo N° 1.

Ejemplo N° 6.

- a). Se calientan en reflujo durante 65 minutos 6 gramo-moléculas de
120 dihidropirano obtenido como bajo c) del Ejemplo N° 5 con 2000 cmc.
de ácido clorhídrico 0.2 N. Se opera la neutralización con sosa 0.4
N, el indicador fenolftaleína, y se destila la mezcla a presión re-
ducida. La parte que destila a 54-55° C. (3 mm) proporciona 390 gra-
mos de γ -hidroxivaleroaldehído.
- 125 b). Se disuelven 2 gramo-moléculas de γ -hidroxivaleroaldehído en
750 cmc. de alcohol y se hidrogena con 10 gramos de cromito de cobre
en un autoclave a 150° C. y 150 atmósferas durante 15 minutos. Se
centrifuga el catalizador y se obtiene un rendimiento prácticamente
cuantitativo de 1.5 pentandienol que se purifica por destilación
130 fraccionada.
- c). Se trata el pentametilenglicol resultante de la manera indicada
en los Ejemplos anteriores.

Ejemplo N° 7.

- 135 a). Se disuelve una gramo-molécula de furfurool en 600 gramos de una
mezcla de bases aromáticas de punto de ebullición superior a 250° C.
en presencia de una mezcla de 20 gramos de dióxido de manganeso y
de 0,2 gramos de óxido de plata. Se calienta en reflujo a más de 190°
haciendo borbollar en la masa líquida una corriente de oxígeno. Los
gases desarrollados consisten en oxígeno, en CO₂ y en furano. Se ha-



- 140 ce pasar la mezcla gaseosa a través de una torre que contiene carbón absorbente, que absorbe el furano. Este último es liberado por calentamiento y condensado en una cubeta refrigerada mediante una mezcla frigorífica.
- 145 b). Se hidrogenan 590 gramos de furano a 7 atmósferas y a 80° C. en presencia de 59 gramos de níquel de Raney : rendimiento 90% de tetrahidrofurano.
- 150 c). Se tratan 500 gramos de tetrahidrofurano a una presión de 25 atmósferas a 130° C. durante 4 horas en presencia de cloruro de cinc anhídrido con 4000 gramos de ácido bromhídrico : previa rectificación se obtiene 1.4 dibromobutano.
- d). Se tratan dos gramo-moléculas de 1.4 dibromobutano con amoniaco y catalizadores de cobre a una temperatura de 100° C. y a una presión de 10 atmósferas y se obtiene 1.4 tetrametilenodiamina.
- 155 e). Se trata una gramo-molécula de 1.4 dibromobutano con dos gramo-moléculas de cianuro de potasio en solución alcohólica en reflujo durante 3 horas. Se separa el alcohol calentando en el vacío y se opera la extracción con acetato de etilo, se elimina completamente este último a presión ordinaria, se opera la destilación fraccionada en el vacío y se recoge el 1.4 tetrametileno-dinitrilo, que se saponifica calentando con ácido clorhídrico concentrado. Se obtiene ácido adípico que se salifica con tetrametilenodiamina producida según d). El resultado es una sal polimerizable para la fabricación de resinas poliamídicas.
- 160

EjemPlo N° 8.

- 165 a). Se hidrogenan 800 gramos de 5-hidroxipentanal con 30 gramos de níquel de Raney y 1000 gramos de amoniaco líquido a 250 atmósferas y a una temperatura de 90° durante 5 horas. Previa separación del catalizador y eliminación del amoniaco, se destila el producto y se recoge la fracción destilando a 85-90° C. a 1-2 mm., consistente
- 170 en aminopentanol bruto.
- b). Se disuelven 400 gramos de aminopentanol bruto en 1600 cmc. de alcohol anhídrido y se tratan con 400 gramos de ácido sulfúrico diluido en 1600 cmc. de alcohol anhídrido. Se enfría la solución a medida que se añade el ácido. Se añaden 1600 cmc. de éter etílico, se enfría la solución y se obtiene por precipitación un producto cristalino blanco que consiste en bisulfato de aminopentanol. Previa recrystalización del éter y del alcohol, el producto presenta un punto de fusión de 103° C.
- 175 c). Se tratan 500 gramos de bisulfato de aminopentanol con un exce-



220 hidrofuroico. Se evapora el alcohol por destilación a presión ordinaria y se purifica el ácido tetrahidrofuroico por destilación a presión reducida. El ácido funde a 21° C.

c). Se introducen dos gramo-moléculas de ácido tetrahidrofuroico mezcladas con 200 gramos de arena fina en un recipiente de 1000
225 cme. provisto de un tubo de condensación para el ácido tetrahidrofuroico que destila sin descarboxilizarse, de forma que es devuelto al recipiente. Se calienta el recipiente sobre un baño de ebullición metálica casi al punto de ebullición del ácido tetrahidrofuroico, se hace pasar la corriente gaseosa desarrollada a través de las
230 cubas de lavado que contienen soluciones alcalinas para absorber el anhídrido carbónico y se condensa el tetrahidrofurano mediante una mezcla frigorífica.

d). Se trata una gramo-molécula de tetrahidrofurano de la manera indicada bajo c) d) e) del Ejemplo N° 7.

235 EJEMPLO N° 10.

a). Se transforman 960 gramos de furfuroil en furano de la manera descrita en nuestra solicitud de patente italiana N° pr. 5591 depositada el 11 de diciembre de 1946.

b). Se hidrogenan 720 gramos de furano obteniendo tetrahidrofurano por tratamiento en un autoclave, durante 15 minutos, en presencia
240 de 4% en peso de níquel de Raney a una presión de 150 atmósferas de hidrógeno y 120° C.

c). Se transforman 740 gramos de tetrahidrofurano en 1.4 dibromobutano de la manera descrita en nuestra solicitud de patente italiana N° pr. 5592 depositada el 11 de diciembre de 1946.

245 d). Se tratan 10 gramo-moléculas de dibromobutano de la manera indicada bajo d) e) del Ejemplo N° 7.

EJEMPLO N° 11.

Se hidrogenan 500 gramos de tetrametilenodinitrilo obtenido como en a) del ejemplo N° 7 en un autoclave a 130° C. y 160 atmósferas
250 con 4 partes de amoníaco líquido y 4% de níquel de Raney durante tres horas. Previa separación del catalizador y evaporación del exceso de amoníaco, se opera la destilación fraccionada en el vacío para separar la hexametenodiamina, que se salifica con un ácido bicarboxílico, dando lugar a la sal polimerizable para la
255 fabricación de las resinas poliamídicas.

EJEMPLO N° 12.

a). Se tratan 200 gramos de ácido ϵ -clorocaprónico Cl $(CH_2)_5 COOH$ obtenido como en a) b) c) del Ejemplo N° 3 o como en a) del Ejem-



37

260 plo N° 4 en solución acuosa, previa neutralización en un baño de hielo con carbonato de sodio anhidro, con la cantidad teórica de cianuro de potasio.

Quando la reacción ha concluido, se opera la extracción con acetato de etilo, que se elimina por destilación a presión atmosférica. Se obtiene ácido ϵ -nitrilocaprónico $\text{NC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$.

265 b). Se esterifica una gramo-molécula de ácido ϵ -nitrilocaprónico con alcohol etílico en reflujo en presencia de deshidratantes con el fin de obtener la sal etérica de etilo del ácido.

270 c). Se hidrogenan 100 gramos de la sal etérica de etilo del ácido ϵ -nitrilocaprónico con dos veces su peso de alcohol de etilo según la patente alemana N° 597305, se obtiene el ácido η -amino- ϵ -enántico por saponificación de la sal etérica de etilo, que proporciona por deshidratación lactamo apto para la polimerización.

275 Se pueden introducir numerosas variantes en el procedimiento descrito anteriormente sin por ello rebasar los límites de la invención. Los solicitantes no desean limitarse a las temperaturas, tiempos, cantidades y sucesiones de las fases indicadas tan sólo a título de ejemplo, excepto las características definidas por las siguientes reivindicaciones.

NOTA

280 Se reivindican como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusivas de :

285 1). Un procedimiento para la obtención de las materias primas para la fabricación de las resinas poliamídicas, del ácido n -metileno-bicarboxílico, de la n -metilendiamina, de los ω -aminoácidos, caracterizado por tratarse según el mismo, con el fin mencionado, furfurool y sus derivados, o tan sólo derivados del furfurool.

290 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por consistir en la hidrogenación catalítica, en una o varias fases, del furfurool, con el fin de obtener 1.5 pentametilenoglicol, en la transformación de éste en el correspondiente dinitrilo, en la hidrogenación parcial en heptametilendiamina y en la saponificación parcial en ácido 1.5 pentametilenodicarboxílico, saponificándose juntos los productos resultantes de modo que se obtiene la materia prima para la polimerización que produce las resinas poliamídicas.

295 3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por consistir en la hidrogenación catalítica del furfurool para obtener el 1.5 pentametilenoglicol, en la transformación de este último en



300

1.5 halogenopentano y, bajo la acción del amoníaco, en 1.5 pentametilendiamina, en la salificación con ácidos bicarboxílicos para obtener la materia prima para la fabricación de resinas poliamídicas.

305

4). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por consistir en la hidrogenación catalítica en dos o más fases del furfurool con el fin de obtener el 1.5 pentametilenglicol ; en la transformación en derivados halogénicos, nitrilos y derivados halogenonitrílicos, en la saponificación y aminación para formar los (U)-aminoácidos que constituyen el producto polimerizable para la fabricación de las resinas poliamídicas.

310

5). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por consistir en la hidrogenación catalítica del furfurool para obtener el alcohol tetrahidrofurfurílico, en la conversión en dihidropirano, en la hidrogenación catalítica de este último, en la conversión en tetrahidropirano, en el tratamiento con ácidos halogenohídricos para obtener los 1.5 dihalogenoderivados del pentano normal, en el tratamiento con amoníaco y cianuros alcalinos para obtener las diaminas,

315

los ácidos bicarboxílicos y el ϵ -caprolactamo que constituyen las materias primas para la fabricación de las resinas poliamídicas.

320

6). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por consistir en la hidrogenación catalítica del furfurool para obtener el alcohol tetrahidrofurfurílico, en la conversión en dihidropirano, en la hidrolización en γ -hidroxivaleroaldehído, en la transformación en halógenoderivados, en el tratamiento con amoníaco y cianuros alcalinos, que dan lugar a las diaminas, a los ácidos bicarboxílicos y a los (U)-aminoácidos que constituyen las materias primas para la fabricación de las resinas poliamídicas.

325

7). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por oxidarse el furfurool en ácido furoico, descarboxilizarse sucesiva o simultáneamente el ácido furoico para obtener el furano, hidrogenarse en tetrahidrofurano, someterse a la acción de ácidos halogenohídricos producirse los derivados dihalogénicos o halogenohiurinas del butano normal, tratarse con amoníaco y cianuros alcalinos, obteniéndose las diaminas, los ácidos bicarboxílicos y los (U)-aminoácidos que constituyen las materias primas para la fabricación de las resinas poliamídicas.

330

8). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por comprender las fases siguientes :

- Transformación directa del furfurool en furano ;
- Hidrogenación del furano obtenido en presencia de catalizado-



130

335

340 res en tetrahidrofurano, conversión por la acción de ácidos halogenohídricos en halogenohidrinas y derivados dihalogénicos del butano normal, conversión en las diaminas, los ácidos bicarboxílicos y los ω -aminoácidos correspondientes que, salificados juntos, proporcionan la materia prima polimerizable para la producción de las resinas poliamídicas.

345 9). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por consistir en la hidrogenación catalítica del furfurel en alcohol tetrahidrofurfurílico, en la deshidratación en condiciones convenientes en δ -hidroxivaleraldehído, en la hidrogenación en presencia de amoníaco líquido y de catalizadores convenientes para obtener el 5-amino-1-pentanol ; en la halogenación de una parte en 350 5-amino-1-halógeno-pentano que da lugar, por la acción del amoníaco, a la pentametilenodiamina, en la salificación con ácidos bicarboxílicos para obtener las materias polimerizables para la fabricación de las resinas poliamídicas, en la halogenación de la otra parte del 5-amino-1-pentanol en 1-halógeno-5-aminopentano, en el 355 tratamiento con cianuros alcalinos, en la saponificación, en la deshidratación del ácido ϵ -aminocaprónico obtenido, lo cual da lugar al lactamo que constituye el producto polimerizable para la fabricación de las resinas poliamídicas.

360 10). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por consistir en la oxidación del furfurel en ácido furfúrico, en la hidrogenación catalítica en ácido tetrahidrofurfúrico, en la descarboxilización en tetrahidrofurano y en el tratamiento de este último según lo reivindicado bajo 7) y 8).

365 11). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por consistir en la transformación del furfurel en halogenoderivados del n-pentano y del n-butano según reivindicado bajo 2), 3), 4), 5), en el tratamiento con los cianuros alcalinos, en la saponificación en ácidos δ -nitrilo-valeriánico y ϵ -nitrilocaprónico, en la hidrogenación catalítica para producir el ácido ϵ -aminocaprónico y el ácido η -aminoenántico, del cual el lactamo constituye la materia polimerizable para la fabricación de las resinas poliamídicas.

370 12). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse de acuerdo con el Ejemplo N° 1 descrito anteriormente.

375 13). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse de acuerdo con el Ejemplo N° 2 descrito anteriormente.

14). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por



130

- ejecutarse de acuerdo con el Ejemplo N° 3 descrito anteriormente.
- 380 15). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse de acuerdo con el Ejemplo N° 4 descrito anteriormente.
- 16). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse de acuerdo con el Ejemplo N° 5 descrito anteriormente.
- 17). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse de acuerdo con el Ejemplo N° 6 descrito anteriormente.
- 385 18). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse de acuerdo con el Ejemplo N° 7 descrito anteriormente.
- 19). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse de acuerdo con el Ejemplo N° 8 descrito anteriormente.
- 20). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse de acuerdo con el Ejemplo N° 9 descrito anteriormente.
- 390 21). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse de acuerdo con el Ejemplo N° 10 descrito anteriormente.
- 22). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse de acuerdo con el Ejemplo N° 11 descrito anteriormente.
- 395 23). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse de acuerdo con el Ejemplo N° 12 descrito anteriormente.
- 24). Procedimiento según las anteriores reivindicaciones, caracterizado por constituir esencialmente :

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE RESINAS FOLIAMÍDICAS"

Consta la presente Memoria descriptiva de once hojas numeradas y mecanografiadas en una sola cara.

Madrid, 30 JUL 1947

ROBERTO DE LA TORRE
P. P.



30 JUL