

AÑO

Expediente núm.



23 68 30

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

93 830

PATENTE DE INTRODUCCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INTRODUCCION por DIEZ años, en España

a favor de

SINTEX ORGANICO INDUSTRIAL S.A., de nacionalidad
entidad española domiciliado en Barcelona
calle de Ausias March núm. 2

por:

« PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DECLORHIDRATO DE
ETILENDIAMINA "

23 68 30



PATENTE DE INTRODUCCION
=====

por DIEZ años

cuyo privilegio se solicita para todo el territorio español y sus colonias, a favor de :

SINTEX ORGANICO INDUSTRIAL S.A.

entidad española, domiciliada en Barcelona, calle de Ausias March, núm. 2, relativa a :

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DICLOR-
HIDRATO DE SELENDIAMINA".

=====

23 6830



MEMORIA DESCRIPTIVA

La etilendiamina , se ha revelado durante los últimos años como una primera materia de gran interés. En efecto, constituye una base enérgica soluble en agua en todas proporciones, que sirve de excelente disolvente para los ácidos complejos, las resinas y las gomas, permitiendo así preparar deterativos y emulsionantes. Por otra parte puede ser utilizada como primera materia de partida para preparar un gran número de productos de importancia industrial, tales como productos farmacéuticos, acelerantes de vulcanización, plastificantes, etc. - - - - -

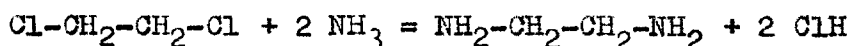
Conforme es sabido la preparación de la etilendiamina requiere la previa obtención del clorhidrato de etilendiamina y se basa esencialmente en la acción del amoníaco en solución acuosa o alcohólica sobre cloruro o bromuro de etilo a una temperatura de 100 a 150°C. Esta reacción, que parece simple en teoría, no se desarrolla sin embargo exenta de dificultades: efectivamente, como en todas las reacciones de alcoholación del amoníaco, tiene lugar acompañada de la formación de aminas más condensadas que disminuyen considerablemente su rendimiento. Para remediar este inconveniente se ha propuesto tratar el dicloroetano a 115-120°C por un gran exceso de solución acuosa de amoníaco al 33%, sirviendo este procedimiento de fundamento para numerosos procedimientos que han sido objeto de las correspondientes patentes. Se ha propuesto también la obtención de etilendiamina con un rendimiento de alrededor de un 50% tratando

23 6830



dicloroetano mediante amoníaco anhidro a temperatura ordinaria. - - - - -

30. Este breve resumen de los procedimientos de preparación de la etilendiamina, demuestra que la obtención de esta base no se logra sin dificultades, y con miras a subsanarlas se han investigado en el extranjero las condiciones que permiten obtenerla de una manera mas práctica y económica. Estas investigaciones han conducido a un resultado bastante inesperado en lo que se refiere a la temperatura que condiciona la reacción del amoníaco con dicloro o el dibromoetano. En efecto, contrariamente a lo que se indica en todos los procedimientos conocidos, el amoníaco reacciona también con el dicloroetano a partir de la temperatura ordinaria para dar lugar fundamentalmente a la simple reacción de adición que conduce a la etilendiamina: - - - - -



45. Ciertamente es que esta reacción es extraordinariamente lenta, pero presenta la ventaja de no ir acompañada de complicación alguna y de conducir al rendimiento teórico.

50. Si se introduce en una botella bien cerrada una mezcla de 99 gr. de dicloroetano (un mol.) y de 2.400 lts. de amoníaco de 200 gr. de NH_3 por litro (28 mols de amoníaco o sea 14 veces la cantidad teórica) y se abandona esta botella, colocada horizontalmente para aumentar la superficie de contacto entre las dos fases, a una temperatura

23 68 30



55. media de 15°C agitándola frecuentemente, se comprueba que el dicloroetano va disminuyendo poco a poco. Después de unos cuatro meses todo el cloruro ha desaparecido y el contenido se hace homogéneo. Al evaporar el líquido hasta sequedad, se obtiene una sal ligeramente coloreada, que una vez lavada con alcohol y secada a la estufa se hace

60. perfectamente blanca y pesa 130 gr.; esta sal es de clorhidrato de etilendiamina, cuyo rendimiento teórico debía ser de 133 gr. - - - - -

65. La lentitud extrema de esta reacción es indudablemente la razón por la cual ha escapado a la observación de los químicos. Operando a temperaturas más elevadas la reacción se acelera muy rápidamente, pero a partir de los 45°C empieza a complicarse por la formación de bases polietilénicas. Por otra parte, manteniendo la temperatura constante, la reacción resulta igualmente acelerada

70. si se opera con una concentración mayor de la solución amoniaca. - - - - -

75. Si se repite la experiencia precedente colocando la botella en una estufa a 35°C se constata, en efecto, que la reacción termina a los dos meses, sin que el rendimiento quede modificado. A 45°C la velocidad de reacción es todavía más grande y el dicloroetano desaparece en 11 a 15 días, pero a expensas de que el rendimiento disminuya ligeramente. - - - - -

Con una solución amoniaca más concentrada (por

23 6830



80. ejemplo del 34%) manteniendo la misma relación cloruro-amoníaco, los tiempos de reacción se reducen más, y a 15°C el dicloroetano desaparece en 40 a 45 días con rendimientos sensiblemente equivalentes. - - - - -

85. No ha podido ser encontrado ningún catalizador para acelerar esta reacción; experiencias efectuadas con adiciones de 5 gr. de diversos cloruros metálicos (cloruro manganeso, cloruro cálcico, cloruro de zinc, cloruro cúprico, cloruro de níquel, cloruro de cobalto, etc.) no han permitido modificar los tiempos de reacción. - - - - -

90. Por último, el empleo de alcohol es más bien perjudicial y en alcohol absoluto la reacción es totalmente imposible a 15°C; por lo menos, una experiencia prolongada durante más de un año no ha dado resultado alguno. Probablemente a esta circunstancia se debe que los químicos
95. (que operaban en soluciones alcohólicas para realizar la reacción en un medio homogéneo) se hayan inclinado a utilizar temperaturas de 120 a 150°C. - - - - -

100. Así pues, contrariamente a lo que era de esperar, existe ventaja en operar en solución acuosa, dado que el agua ejerce una acción favorable para la formación de la etilendiamina, dificultando al mismo tiempo la formación de las poliaminas. Se ha comprobado, en efecto, que en presencia de amoníaco anhidro la reacción es rápida a la temperatura ordinaria pero conduce no obstante a la forma-
105. ción de poliaminas. Este resultado se explica naturalmente

23 68 30



por la separación de fases que hace que el dicloroetano poco soluble en la solución acuosa se encuentre siempre en presencia de un exceso considerable de amoníaco. - - -

110. Es de considerar por último que el dibromoetano sin duda a causa de su menor solubilidad en la fase acuosa, reacciona menos rápidamente en las condiciones experimentales antes indicadas que en el cloruro; no existe por consiguiente ninguna ventaja en utilizarlo. - - - - -

115. Como conclusión de las experiencias reseñadas, y de otras efectuadas al efecto, se ha constatado que puede quedar definido un procedimiento para la preparación de clorhidrato de etilendiamina caracterizado por comprender la reacción en atmósfera cerrada del 1.2-dicloroetano con una solución acuosa de amoníaco en exceso, mantenidos prolongadamente en recipiente cerrado a una temperatura inferior de 80°C. En particular, resulta favorable efectuar

120.

la reacción a una temperatura de unos 65°C durante un tiempo comprendido entre 40 y 50 horas. De preferencia la solución acuosa de amoníaco debe tener aproximadamente una concentración del 34%, y debe utilizarse en una cantidad que proporcione de 10 a 15 veces el contenido de amoníaco teóricamente necesario. Un proceso desarrollado dentro del orden de ideas precedente conducirá, por los motivos que han sido expresados, a la formación de bases polietilénicas

125.

en pequeña cantidad, las cuales deberán ser eliminadas a fin de obtener el clorhidrato de etilendiamina en estado puro. A este fin resulta ventajoso incluir dentro del pro-

130.



cedimiento una etapa de purificación que consiste en lavar la sal formada con alcohol etílico del 94%. - - - -

135. Para facilitar la comprensión de las ideas precedentes, y al mismo tiempo proporcionar un ejemplo de realización práctica de las mismas, se describe a continuación la forma de operar referida a un ejemplo concreto, que deberá ser considerado a título no limitativo. - - -
140. En un recipiente apropiado se mezclan una parte de 1.2-dicloroetano con 12 partes de amoníaco al 30%, o sea aproximadamente 12 veces la cantidad teórica de amoníaco. Este recipiente se deja bien cerrado y seguidamente se mantiene durante 45 horas a 65°C en una estufa, agitándolo
145. periódicamente cada 5 ó 6 horas. Después del tiempo indicado la reacción queda prácticamente terminada y seguidamente se elimina el amoníaco sobrante por calentamiento progresivo a presión ordinaria. Efectuada esta eliminación se concentra el vacío hasta sequedad, se lava la sal con
150. alcohol al 94% para eliminar las bases polietilénicas, agotando bien el líquido durante los lavados, y se obtiene así una sal blanca de clorhidrato de etilendiamina casi puro, que no contiene más que una pequeña cantidad de cloruro de amoníaco. El rendimiento alcanzado queda comprendido entre el 125 y 130% del peso de dicloroetano, cuando en teoría debería dar el 133%. Para separar de dicha sal la base que la constituye se la disolverá en una cantidad igual de agua, luego se añadirá la cantidad correspondiente de sosa cáustica en polvo grueso y en ligero exceso, refrigerando la mezcla para evitar que se
- 160.

23 68 30



165. caliente excesivamente. A continuación se elimina al vacío aproximadamente el 80% del agua, utilizando al efecto una buena columna de fraccionamiento a fin de arrastrar la cantidad más reducida posible de base. Después a fin de separar el cloruro sódico formado se extrae el residuo mediante alcohol al 94% para terminar con una concentración y rectificación del extracto alcohólico. - - - - -

170. De esta manera, destilando a 116-120°C, se obtiene hidrato de etilendiamina, con un rendimiento del 70 a 72% sobre el peso de 1.2-dicloroetano, cuando el rendimiento teórico debería ser del 78%. - - - - -

175. Si se desea disponer de la base anhidra, este hidrato puede ser seguidamente deshidratado de acuerdo con los procedimientos clásicos. No obstante en la mayoría de sus aplicaciones técnicas el hidrato es tanto o más adecuado que el producto deshidratado. - - - - -

180. Habiendo efectuado la descripción que precede, debe hacerse constar que en la realización práctica de esta Patente de Introducción, podrán aplicarse todas las variantes de detalle que la experiencia y la práctica puedan aconsejar, en cuanto a fases operativas o tratamientos adicionales, uso de aparatos, tratamientos preparatorios de las primeras materias, tratamientos adicionales del producto acabado y demás circunstancias de orden accesorio, siempre que con ello no se desvirtúe su esencialidad, que es la que se resume y concreta en la primera de las reivin-

185.

23 68 30



dicaciones restantes en sus combinaciones técnicamente posibles. - - - - -

N O T A

190. Se declaran de novedad, propiedad y utilidad para todo el territorio español y sus colonias, las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

195. 1ª. Procedimiento para la preparación de diclorhidrato de etilendiamina, caracterizado por comprender la reacción en atmósfera cerrada de 1.2°dicloroetano con una solución acuosa de amoníaco en exceso, mantenidos prolongadamente en un recipiente cerrado a una temperatura inferior a 80°C. - - - - -

200. 2ª. Procedimiento para la preparación de diclorhidrato de etilendiamina, según la reivindicación anterior, caracterizado por realizar la reacción a una temperatura de unos 65°C durante un tiempo comprendido entre 40 y 50 horas.

205. 3ª. Procedimiento para la preparación de diclorhidrato de etilendiamina, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución acuosa de amoníaco tiene aproximadamente una concentración del 34 por 100 y se utiliza en una cantidad que proporciona de 10 a 15 veces el contenido de amoníaco teóricamente necesario. - - - - -



23 683 ^

210. 4^a. Procedimiento para la preparación de diclorhidrato de etilendiamina, según las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado por incluir una etapa de depuración que consiste en lavar la sal formada con alcohol etílico del 94 por 100. - - - - -

215. 5^a. "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DICLORHIDRATO DE ETILENDIAMINA". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diez páginas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 23 DE 1951

P. A.
[Handwritten signature]