

- 1 -



286.237

286237

286237

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de un

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO DE

PREPARACION DE DIAMINAS TRIMETILENICAS N-ALIFATICAS"

a favor de

Armour and Company

domiciliado en 401 North Wabash Avenue, Chicago, 11,

Illinois, Estados Unidos.-

PRIORIDAD: de la solicitud de patente estadounidense
no. 181.192 del 20 de marzo de 1.962 .

INVENTOR: Murray C. Coeperman

280237



Esta invención se relaciona con la preparación de diaminas trimetilénicas N-alifáticas y más particularmente con un proceso que implica la cianoetilación de una amina grasa para obtener un producto cianoetilado intermedio y la ulterior hidrogenación del producto cianoetilado para obtener las diaminas.

Un objeto de la invención es el de proporcionar un proceso de preparación de diaminas trimetilénicas N-alifáticas en el que se emplea un nuevo catalizador transmisor de protones. Otro objeto es el de proporcionar un método de cianoetilación en el que se utiliza agua como catalizador transmisor de protones para producir un intermedio en la preparación de un producto final superior. Otros objetos específicos y ventajas resultarán evidentes al avanzar la descripción.

En una versión específica de la invención, se calienta una amina grasa primaria a una temperatura de reacción, por ejemplo de 70 a 80°C aproximadamente, con un exceso de acrilonitrilo preferiblemente no superior a un 20%, en presencia de un vestigio a un 10% de agua, siendo los porcentajes en peso y sobre la base de la carga total.

Luego se reduce el producto cianoetilado a una diamina, usando un catalizador de hidrogenación y las habituales condiciones de temperatura y presión de hidrogenación. La operación de reducción a la diamina se completa en 1 a 2 horas, en contraste con la práctica anterior, que requería de 5 a 14 horas.

En la cianoetilación de la amina primaria, yo prefiero emplear aproximadamente del 5 al 10% de exceso de acrilonitrilo, usando bajas temperaturas (aproximadamente 70 a 85°C) y hasta un 10% de agua como catalizador, para producir una conversión casi cuantitativa al producto intermedio mono-cianoetilado. Se han obtenido excelentes resultados usando aproximadamente un 4% en peso de agua. Como se ha indicado anteriormente, el producto intermedio se reduce de la manera habitual de reducción de nitrilos grasos para producir diaminas perfeccionadas del

286237



orden del 95 al 100% de actividad.

El anterior proceso, con las elevadas producciones descritas se realiza con una reducción del 75% en el exceso de acrilonitrilo hasta ahora empleado.

5 Como material de partida puede emplearse cualquier amina grasa primaria. Yo prefiero emplear aminas grasas primarias derivadas de ácidos grasos de coco, sebo, oleilo y soja, que tengan de 8 a 18 átomos de carbono.

10 El exceso de acrilonitrilo empleado puede llegar hasta el 20% ó más, pero preferiblemente no será superior al 10%. El agua empleada puede variar también entre un vestigio y el 10% en peso, midiéndose éste sobre el peso de la carga total, y preferiblemente del 4 al 5% aproximadamente.

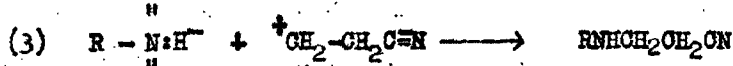
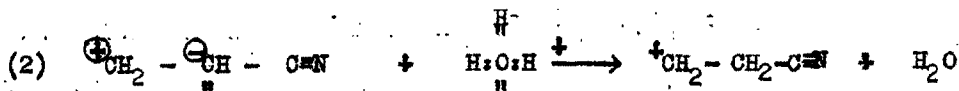
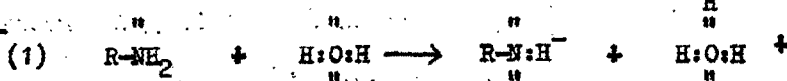
15 La temperatura a la que se calienta la carga puede ser cualquiera de reacción. Normalmente, es del orden de 50 a 90°C y preferiblemente de 70 a 85°C aproximadamente.

20 Después de completarse sustancialmente la operación de cianoetilación, se retiran el exceso de acrilonitrilo sin reaccionar y la mayor parte del agua bajo vacío, antes de que se reduzca el producto cianoetilado a la diamina. El anterior proceso realiza una cianoetilación más completa sin ninguna acumulación de productos polímeros de acrilonitrilo.

25 Empleando agua como catalizador de transmisión protónica a las temperaturas inferiores y utilizando menos exceso de acrilonitrilo se forma el producto mono-cianoetilado cuantitativo con muy poca amina sin reaccionar, amina dicianoetilada o subproductos polímeros de acrilonitrilo.

30 El efecto del agua como catalizador de transmisión protónica depende de su par de elección libre disponible. Mediante las siguientes ecuaciones (1), (2) y (3) se indica un mecanismo sugerido para la catálisis:

- 4 -
286237



Preparando un mejor intermedio monocianoetilado y usando un catalizador lavado, se completó en 1 a 2 horas la operación de reducción al Duomeen.

Los siguientes ejemplos pueden establecerse como ilustrativos del proceso:

Ejemplo I

Preparación de Armeen CD cianoetilado

Carga: Armeen CD (aminas grasas primarias destiladas, derivadas del coco) 594 g (3 moléculas-gramo)
 Acrilonitrilo 175 g (3 mol-gram + 10% exceso)
 Agua 31 g (4% en peso de carga)

Aparato: Un matraz de reacciones de 2.000 ml y 3 cuellos en una camisa eléctrica y equipado con agitador, termómetro, embudo cuenta-gotas y condensador; una bomba de vacío portátil Fisher.

Método: Se carga el matraz reactor con 594 g de Armeen CD y 31 g de agua. Se agita y calienta a 70°C. Se añaden luego 175 g de acrilonitrilo a un ritmo constante durante 1-1/4 horas entre 70 y 80°C. Luego se agita la mezcla de reacción durante 2 horas más a 75-85°C. Se toma una muestra y se retira la capa inferior de agua. Luego se seca la muestra a 80°C y 50 mm de vacío durante 1/2 hora. El análisis mostró menos del 1% de amina primaria sin reaccionar y un 96% de amina secundaria evidente. Como el contenido de PA era inferior al 1%, se interrumpieron la agitación y el calentamiento. Se retira cualquier agua



286237

que caiga. Se conecta la carga a un sistema de vacío y se agita a 80°C y 50 mm de vacío cuidadosamente aplicado durante 1 hora. Luego se constituye en una masa y se dispone para su reducción.

Producción: 761 g de líquido claro amarillo pálido a la temperatura ambiente.

Análisis: PA (200) = 0,88

SA (253) = 96,2

TA = nada

Humedad = 0,4%

Se redujo la amina cianacetilada con níquel Raney bajo condiciones standard normalmente empleadas para reducir nitrilos grasos.

Ejemplo II

Se llevó a cabo una cianacetilación en planta piloto como sigue.

Se cargaron en un autoclave de hidrogenación de 10 galones los siguientes reactivos:

Armeen TD	48 libras
Acilonitrilo	10 libras
Agua	2,3 libras

Las condiciones de cianacetilación son como siguen:

1. Se cargan la amina y el agua en el reactor y se calientan a 160°F.

2. Se carga el reactor dos veces con nitrógeno a 15-20 libras por pulgada cuadrada, dejando una libra de presión en el autoclave después de la segunda carga.

3. Se añade acilonitrilo al reactor a un ritmo tal que se añada la totalidad en 1-1/2 horas, manteniendo la temperatura entre 160 y 175°F.

4. Se digieren los reactivos a 160-175°F durante 1 a 2 horas adicionales.

280237



5. Se toman muestras del reactor y se determina el contenido de aminas primarias y secundarias. Cuando el valor es superior al 95% y la amina primaria es inferior al 1%, se interrumpe la agitación.

6. Se interrumpe la agitación y se deja asentar el agua durante 15 a 30 minutos, y se envía el agua libre a la alcantarilla.

7. Se enfría el contenido a 100°F y se disminuye el vacío a 26-28 pulgadas de mercurio durante un período de 15 minutos. Se calienta gradualmente de nuevo el contenido hasta 170°F y se mantiene así durante una hora.

Luego se reduce el producto cianoetilado con níquel Raney bajo condiciones standard.

Ejemplo III

Los siguientes experimentos típicos se resumen en la Tabla I en la que las pruebas 1, 2 y 3 son demostrativas de la eficacia del agua para mejorar la extensión y ritmo de mono-cianoetilación:

Tabla I

285237



"Resultados analíticos de procedimientos comparativos de preparación de 'Diamonemas'"

Condiciones de Clasificación Análisis de Amidra cloroetilada Condiciones reductoras Análisis diamina

	Alimentación de amina	Temp. °C.	% exceso de acrilonitrilo	% amina			% Raney (a)	% TEAH	Temp. °C.	Presión H ₂	Horas			Total	N.E.	I.V.	Color - Gardner		
				10	20	30					10	20	30						
10	Armeen TD (amina grasa primaria des-tilada, derivada del sebo)	70-80	10 (e)	0	4,7	91,7	nll	3	0	120	300	3	43,5	48,0	1,6	93,1	170	28	2-3
	Armeen TD	70-80	10 (e)	1	2,8	95,4	tr 0,19	1	1	148	200	1-3/4	46,9	47,7	1,9	96,5	164	36	3
15	Armeen TD	70-80	10 (e)	4	0,8	95,5	tr 1,3	1	1	149	200	1-1/2	50,3	47,8	2,2	90,3	163	36	2-3
	Armeen OD (amina grasa primaria des-tilada derivada del oleico)	70-80	10 (e)	1	1,7	95,6	nll	1	1	145	200	1-1/4	51,3	44,0	1,7	96,0	166	69	3-4
20	Armeen OD (amina grasa primaria des-tilada, derivada del oleico)	70-80	10 (e)	4	0,9	96,2	nll	1	1	145	200	1-1/2	46,9	46,6	2,2	95,7	133		3-4

30

25



286237

Ejemplo IV

Carga: Armeen TD ciancetilado (amina de sebo destilada) 300 g

Catalizador de níquel Raney 3 g

Amoníaco y gas hidrógeno

Aparato: Autoclave Magnedash de 1.000 ml.

5

Se efectuaron tres pruebas experimentales. Se cargó la unidad con 300 g de Armeen T ciancetilado y el catalizador de níquel - Raney. Se lavó la unidad 3 veces con NH₃ gaseoso y se fijó la presión en 25 libras por pulgada cuadrada. Luego se cargó a una presión total de 200 lpc con gas hidrógeno y se calentó a 140-150°C mientras se mantenía la presión de hidrógeno total. Al cabo de 1 a 2 horas se completó la reducción.

10

En un cuarto experimento, se llevó a cabo una prueba a elevada presión de manera análoga cargando inicialmente con gas NH₃ a 400 lpc y a 90°C y efectuando la reacción a 800 lpc con hidrógeno a 125°C. Se preparó de nuevo Duomeen T de buena calidad, aunque el tiempo de reducción requirió 5 horas.

15

Los resultados de los cuatro experimentos, usando NH₃ como supresivo, aparecen ilustrados en la Tabla II.

20

25

30

280237

Tabla II

Uso de amoníaco como supresivo para diaminas

Experimento de Hensch	% níquel	Presión amoníaco l.p.c.	Presión hidrógeno l.p.c.	Temp. °C.	Tiempo Reacción horas	Análisis diamina			Color Gardner	Gromatografía			
						% Amias	Total ME	IV					
1) 716-95	1	25	175	140-150	2	48,0	45,8	2,1	95,9	167,0	33	3-4	% composición Mat. baja ebullición 1,2 Amias pri- merias 7,2 Diaminas 91,4
2) 716-97	1	25	175	140-150	2	47,5	46,5	1,0	95,5	166,5	35	-	Mat. baja ebullición 1,2 Amias pri- merias 8,2 Diaminas 90,6
3) 716-103	1	25	175	140-150	2	46,5	47,5	1,0	95,3	166,7	34	-	Mat. baja ebullición 1,0 Amias pri- merias 7,5 Diaminas 91,4
4) 697-109	1	400	480	120-130	5	47,9	45,5	1,1	94,5	168,0	38	4	Amias pri- merias 6,4 Diaminas 93,4
5) 515-56	1	100	700	120-130	1	49,0	49,5	0,9	99,4	160,5	30	3-4	Mat. baja ebullición 0,1 Amias pri- merias 2,4 Diaminas 97,5
6) 515-63	1	65	435	140-150	1,10	46,0	51,4	0,8	98,2	162	30,7	3-4	Mat. baja ebullición 0,2 Amias pri- merias 3,4 Diaminas 96,4
7) 515-57	0,25	65	435	140-150	1,25	49,7	47,2	1,0	97,9	162,5	32,7	4-5	Mat. baja ebullición 0,14 Amias pri- merias 3,50 Diaminas 96,40
8) 515-70	0,25	150	1.150	140-150	1,00	48,0	49,5	0,7	98,2	162	31,2	4	Mat. baja ebullición 0,76 Amias pri- merias 2,90 Diaminas 96,31

5

10

15

20

25

30

286237 - 10 -



86237

Aunque en la anterior descripción he mostrado con un considerable detalle un procedimiento específico con el fin de ilustrar la invención, se comprenderá que tales detalles pueden variarse ampliamente por los expertos en la materia, sin apartarse del espíritu de mi invención.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de preparación de diaminas trimetilénicas n-alifáticas, en el que son cianoetiladas aminas grasas primarias y el producto cianoetilado es reducido por hidrogenación a diaminas en presencia de un catalizador de hidrogenación, caracterizado por la operación de formación del producto cianoetilado mediante calentamiento a temperatura de reacción de una amina grasa primaria con agua y un exceso de acrilonitrilo, hallándose presente el agua entre las proporciones de un mero vestigio y un porcentaje no superior al 20% del peso total de la amina, del agua y del acrilonitrilo.

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el agua comprende del 4 al 5% aproximadamente.

3.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el exceso de acrilonitrilo es del 5 al 10%.

4.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las aminas grasas primarias son calentadas a 50-90°C aproximadamente.

5.- El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el orden de temperatura es de 70 a 85°C.

6.- Procedimiento de preparación de diaminas trimetilénicas n-alifáticas, caracterizado porque comprende las operaciones de:

a) calentar a una temperatura de reacción una amina grasa primaria con agua y un exceso de acrilonitrilo para formar un producto mono-cianoetilado; y

b) hidrogenar el producto cianoetilado bajo condiciones de temperatura y presión de hidrogenación y en presencia de hidrógeno y

283237

- 11 -

28



un catalizador de hidrogenación para formar diaminas.

7.- El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el producto ciano-etilado es sometido a vacío para la retirada de agua y acrilonitrilo antes de la operación de hidrogenación.

5 8.- El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el exceso de acrilonitrilo es del 5 al 10% en peso y el agua se halla presente en el 1 al 10% en peso.

9.- El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el agua representa aproximadamente el 4% en peso.

10 10.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se usa amoníaco gaseoso como supresivo alcalino de impurezas de aminas secundarias.

15 11.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que se solicita por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE DIAMINAS TRIMETILENICAS N-ALIFATICAS" .

Todo tal y conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria Descriptiva que consta de once páginas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 de Marzo de 1963

20 ALFONSO UNGRIA

P.P.

25

30