

320925



320925

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: ARMOUR AND COMPANY.

RESIDENCIA: 401 North Wabash Avenue, CHICAGO,
Illinois 60611, ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: "METODO PARA HACER COMPUESTOS DE N-
SEC-ALQUILDIAMINA"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 422.504 del 31-12-64.

320925



1 Esta invención se refiere a una clase nueva de com
 puestos de diamina, y más particularmente, esta invención
 se refiere a compuestos de diamina en los cuales uno de -
 los átomos de nitrógeno es un nitrógeno secundario que tie
 5 ne un grupo alquilo secundario. Los compuestos de esta in-
 vención tienen utilidad especial como bactericidas, fungi-
 cidas, inhibidores de corrosión, y para otros propósitos.

 Consecuentemente, es un objeto de esta invención -
 proveer compuestos de diamina nuevos que sean útiles en va
 10 rias tecnologías químicas.

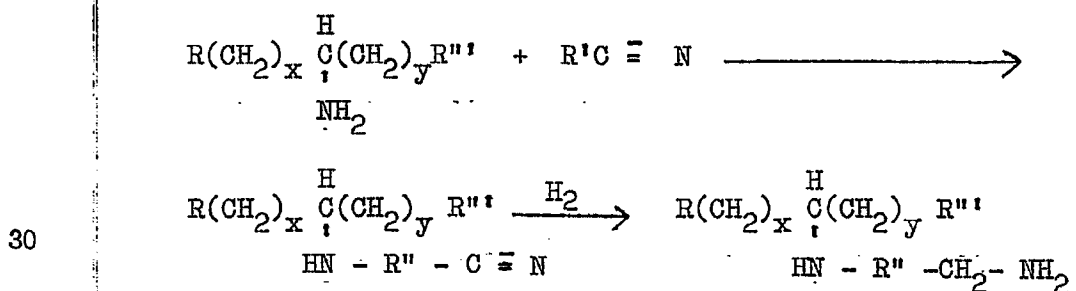
 Más específicamente, es un objeto de esta invención
 proveer una clase nueva de compuestos de N-sec-alquildiami
 na que tienen propiedades físicas y químicas sorprendente-
 mente útiles.

15 Es otro objeto proveer una clase nueva de cianoal-
 quilaminas que sean excelentes intermediarios para reaccio
 nes químicas adicionales.

 Es un objeto adicional proveer métodos nuevos para
 la producción de N-sec-alquildiaminas a partir de N-sec-al
 20 quilaminas primarias.

 Otros objetos de la invención se harán obvios en -
 parte y se harán aparentes en parte más adelante.

 En una modalidad específica, los compuestos de dia
 mina de la presente invención pueden prepararse mediante -
 25 la siguiente reacción:



320925

18



1 en donde R y R^{''} se seleccionan, cada uno, del grupo que -
consiste de hidrógeno, un radical arilo, y un radical de -
hidrocarburo alifático que puede ser de cadena recta, de -
cadena ramificada o cíclico, x y y son enteros positivos -
5 que tienen una suma de 2 a aproximadamente 47, y en donde
los grupos de hidrocarburo ligados a la función alquímica
secundaria contienen un total de 2 a aproximadamente 47 -
átomos de carbono; R['] es un radical seleccionado del grupo
que consiste de un radical de hidrocarburo insaturado que
10 tiene de 2 a 6 átomos de carbono, en donde la insaturación
está conjugada con respecto al grupo nitrilo, y un radical
de hidrocarburo sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de -
carbono, en donde el sustituyente se selecciona del grupo
que consiste de halógeno e hidroxilo; y R^{''} es un radical -
15 alifático que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de car-
bono y puede ser de cadena recta o ramificada. Los radica-
les de hidrocarburo arílico y alifático representados por
R y R^{''} pueden estar sustituidos y el componente substi-
tuido puede seleccionarse del grupo que consiste de radica-
20 les carboxilo y amino.

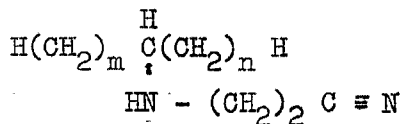
El reactivo de sec-alquilamina primaria puede pre-
pararse por amidación de compuestos olefínicos, seguida -
por hidrólisis de la amida secundaria N-monosustituída, a
una sec-alquilamina primaria. Un procedimiento adecuado pa-
25 ra la preparación de la amina primaria con rendimientos -
elevados emplea fluoruro de hidrógeno como medio catalíti-
co, y se describe y reivindica en la solicitud copendiente
serie No. 397.287, presentada el 17 de Septiembre de 1964,
titulado "Procedimiento para preparar sec-alquilaminas pri-
30 marias a partir de olefinas y productos de las mismas". To

320925



1 das las sec-alkuilaminas primarias descritas en la solici-
tud de patente copendiente son reactivos adecuados para la
presente invención. Las fórmulas anteriores ilustran la na-
turaleza isomérica de los reactivos de amina primaria. -
5 Usualmente, el reactivo sec-alkuilamina primaria es una -
mezcla de isómeros en donde el nitrógeno está ligado a di-
ferentes átomos de carbono a lo largo de una cadena de hi-
drocarburo. La composición isomérica mixta del reactivo de
10 sec-alkuilamina primaria de esta invención puede controlar
se mediante las condiciones de reacción, y por la composi-
ción del compuesto olefínico utilizado en su síntesis. Pue-
den utilizarse mezclas isoméricas de varias sec-alkuilami-
nas primarias de conformidad con la presente invención, pa-
15 ra formar los compuestos nuevos de sec-alkuildiamina. Son -
particularmente importantes como reactivos las sec-alkuila-
minas primarias derivadas de alfa-olefinas. Además, el -
reactivo de sec-alkuilamina primaria utilizado de conformi-
dad con esta invención puede ser una mezcla de diferentes
20 longitudes de cadena de hidrocarburo, que se extienden -
usualmente sobre una escala de 2 a 6 longitudes de cadena
numéricamente consecutivas. La mezcla de longitudes de ca-
dena depende generalmente del corte de olefinas mixtas a -
partir del cual se derivaron las sec-alkuilaminas prima- -
rias, y no es crítica en esta invención.

25 Una subclase preferida de cianoalkuilaminas es la
establecida de conformidad con la fórmula:

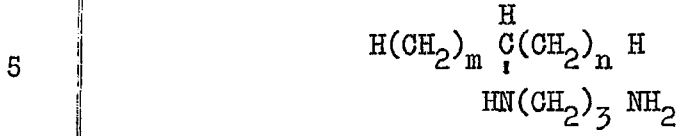


30 en donde m y n son enteros positivos que tienen una suma

320925 18



1 de aproximadamente 3 a 21. Por hidrogenación, los nitrilos de este grupo producen una subclase preferida de diaminas que tienen la fórmula:



en donde m y n son enteros positivos que tienen una suma de aproximadamente 3 a 21. Los compuestos de N-sec-alkil-diamina preferidos de conformidad con esta invención incluyen N-(gama-aminopropil)-sec-butylamina, N-(gama-aminopropil)-sec-pentilamina, N-(gama-aminopropil)-sec-hexilamina, N-(gama-aminopropil)-sec-heptilamina, N-(gama-aminopropil)-sec-octilamina, N-(gama-aminopropil)-sec-nonilamina, N-(gama-aminopropil)-sec-decilamina, N-(gama-aminopropil)-sec-undecilamina, N-(gama-aminopropil)-sec-dodecilamina, N-(gama-aminopropil)-sec-tridecilamina, N-(gama-aminopropil)-sec-tetradecilamina, N-(gama-aminopropil)-sec-pentadecilamina, N-(gama-aminopropil)-sec-hexadecilamina, N-(gama-aminopropil)-sec-heptadecilamina, N-(gama-aminopropil)-sec-octadecilamina, N-(gama-aminopropil)-sec-nonadecilamina, N-(gama-aminopropil)-sec-eicosilamina, N-(gama-aminopropil)-sec-heneicosilamina, N-(gama-aminopropil)-sec-docosilamina y sus mezclas.

25 De conformidad con las modalidades específicas de esta invención, una sec-alkilamina primaria puede convertirse con rendimiento elevado a la correspondiente N-(beta-cianoalkil)-sec-alkilamina. La sec-alkilamina primaria se añade a un recipiente de reacción aproximadamente a temperatura ambiente. Se añade agua a la amina primaria para facilitar la reacción de amina-nitrilo. Se prefiere aproxi

30

320925



1 madamente 2 a 20% en peso de agua, con base en la amina -
primaria. El nitrilo se añade después a la amina primaria
y agua a una velocidad suficiente para mantener la tempera-
tura en aproximadamente 60°C a 80°C. Se prefiere un exceso
5 de nitrilo, que va desde la cantidad estequiométrica hasta
aproximadamente un exceso de 20% molar. Después de la adi-
ción de nitrilo, el recipiente de reacción y los conteni-
dos se mantienen a una temperatura de digestión de aproxi-
madamente 80°C a 100°C durante aproximadamente 1 a 5 horas.
10 El producto cianoalquilado se recupera por métodos conven-
cionales, tales como por ejemplo enfriamiento de la mezcla
de reacción y separación de la fase acuosa seguida por des-
tilación del exceso de nitrilo.

15 La sec-alquilamina cianoalquilada puede convertir-
se con un rendimiento elevado a la correspondiente diamina
mediante hidrogenación. Puede emplearse cualquier cataliza-
dor de hidrogenación adecuado. Se prefiere níquel Raney en
una cantidad de aproximadamente 0,5 a 2% en peso, con base
en el reactivo de amina cianoalquilada. Se prefiere elevar
20 la presión a aproximadamente 10,5 kg/cm² manométricos, por
adición de amoníaco gaseoso como un producto secundario --
supresor, seguida por la adición de hidrógeno gaseoso en --
una cantidad adecuada para mantener la relación molar de --
amóniaco a hidrógeno en aproximadamente 1. Se mantiene una
25 temperatura de reacción de aproximadamente 120°C a 150°C y
una presión de reacción de aproximadamente 42 a 70 kg/cm²
manométricos hasta que el análisis muestre que la reacción
es casi completa. Las condiciones de reacción se mantienen
usualmente durante aproximadamente 2 a 10 horas. El catali-
30 zador puede separarse por filtración y el producto de dia-

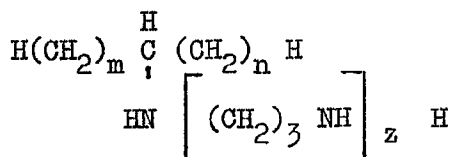
320025

18 JUN



1 mina recuperarse.

Según se muestra por medio de la fórmula anterior, la N-sec-alkildiamina tiene un grupo amino secundario y un grupo amino primario. El grupo amino primario puede cianoalquilarse y el producto reducirse de conformidad con las condiciones indicadas anteriormente, un número de veces, dando así como resultado compuestos poliamino. El empleo de acrilonitrilo se prefiere en el paso de cianoalquilación, dando como resultado la clase preferida de poliaminas de la fórmula:



en donde m y n tienen el mismo significado indicado anteriormente, y z es un entero positivo hasta de aproximadamente 5.

Pueden ilustrarse modalidades específicas de esta invención haciendo referencia a los ejemplos siguientes:

EJEMPLO I

Se cargó un matraz Morton de un litro, equipado con un agitador mecánico, termómetro, condensador de reflujo y embudo de adición, con 270,9 g (1,98 moles) de sec-alkilamina primaria de C₇-C₉ y 27 g (1,5 moles) de agua. La temperatura se elevó a aproximadamente 70°C y se añadieron lentamente 116,8 g (2,2 moles) de acrilonitrilo, con agitación, durante un período de aproximadamente 1 hora. Después de que se completó la adición de acrilonitrilo, la temperatura se incrementó a aproximadamente 95°C. La temperatura se mantuvo en aproximadamente 95°C durante aproximadamente 2 horas. La mezcla de reacción se enfrió y el agua y

320925



1 el exceso de acrilonitrilo se separaron al vacío y se recuperó N-(beta-cianoetil)-sec-alquilamina de C₇-C₉. (Rendimiento en masa de 97%). El análisis del producto mostró:

Equivalente de neutralización 190 (calculado 191)

5 Amina secundaria 97,4%

Amina primaria 2,56%

Se cargó un autoclave de Magnedash de un litro, con 224,7 g (1,18 moles) de N-(beta-cianoetil)-sec-alquilamina de C₇-C₉, según se preparó anteriormente, y 4,5 g (1,78%) de níquel Raney lavado con alcohol. El autoclave se selló después y se purgó con hidrógeno varias veces, la temperatura se elevó a 45°C y se añadió NH₃ de 10,5 kg/cm² manométricos, después de lo cual se elevó la temperatura hasta una temperatura de reacción de aproximadamente 130 a 140°C. Se añadió hidrógeno al autoclave dando como resultado una presión final de 56 kg/cm² manométricos a 130-140°C, y el recipiente de reacción se mantuvo a esta presión y temperatura durante aproximadamente 3,5 horas. El recipiente de reacción se enfrió después y se abrió a la atmósfera, dando como resultado un producto, N-(gama-aminopropil)-sec-alquilamina de C₇-C₉, con un rendimiento en masa de 98,7%. El análisis del producto mostró:

Equivalente de neutralización 97 (calculado 96)

Amina primaria 48,0%

25 Amina secundaria 51,8%

Amina terciaria Huellas

EJEMPLO II

Se cianoetiló sec-alquilamina primaria de C₉-C₁₁ bajo las mismas condiciones que en el ejemplo I, dando como resultado un producto, N-(gama-cianoetil)-sec-alquila-

320925 18 Dec



1 mina de C₉-C₁₁ (96,6% de rendimiento en masa) que tiene -
las siguientes propiedades:

Equivalente de neutralización 206,5 (calculado 209)

Amina primaria 4,36%

5 Amina secundaria 95,2%

El producto cianoetilado obtenido anteriormente se
convirtió a la diamina bajo condiciones similares a las -
del ejemplo I, con la excepción de que la mezcla de reac--
ción se mantuvo a 56 kg/cm² manométricos durante 4 horas,
10 dando como resultado la diamina, N-(gama-aminopropil)-sec-
alquilamina de C₉-C₁₁ (rendimiento en masa de 90%) que tie
ne las siguientes propiedades:

Equivalente de neutralización 110 (calculado 106,5)

Amina primaria 43,6%

15 Amina secundaria 52,4%

EJEMPLO III

Se cianoetiló sec-alquilamina primaria de C₁₁-C₁₅
bajo las mismas condiciones que en el ejemplo I dando como
resultado un producto, N-(beta-cianoetil)-sec-alquilamina
20 de C₁₁-C₁₅ (rendimiento en masa de 95%), que tiene las si-
guientes propiedades:

Equivalente de neutralización 250 (calculado 247)

Amina primaria 2,5%

25 Amina secundaria 97,8%

El producto cianoetilado obtenido anteriormente se
redujo a la diamina bajo condiciones similares a las del -
ejemplo I, con la excepción de que el tiempo de reacción a
56 kg/cm² manométricos fué de 9 horas, dando como resulta-
do un producto, N-(gama-aminopropil)-sec-alquilamina de -
30 C₁₁-C₁₅ (94,7% de rendimiento en masa), que tiene las si--

320925 18 DIC



1 guientes propiedades:

Equivalente de neutralización 137 (calculado 130)
Amina primaria 48,2%
Amina secundaria 51,8%

5

EJEMPLO IV

Se cianoetiló sec-alquilamina primaria de $C_{15}-C_{20}$ bajo las mismas condiciones establecidas en el ejemplo I, dando como resultado un producto, N-(beta-cianoetil)-sec-alquilamina de $C_{15}-C_{20}$ (rendimiento en masa de 95%), que -
10 tiene las siguientes propiedades:

Equivalente de neutralización 344 (calculado 336)
Amina primaria 1,82%
Amina secundaria 88,9%

15

El producto cianoetilado producido anteriormente - se redujo bajo condiciones similares a las establecidas en el ejemplo I, con la excepción de que el tiempo de reacción fué de 4 horas, dando como resultado la diamina, N-(gama-aminopropil)-sec-alquilamina de $C_{15}-C_{20}$ (rendimiento en masa de 98%) que tiene las siguientes propiedades:

20

Equivalente de neutralización 175,5 (calculado 170)
Amina primaria 48,0%
Amina secundaria 42,1%

25

Las propiedades físicas y químicas siguientes son ilustrativas de los compuestos de N-sec-alquildiamina preparados anteriormente:

Solubilidad (porcentaje con base en una relación 1:1 en peso de solvente absoluto a 25°C).

30

320925



	Solvente	N-(gama aminopropil) -sec-alquilamina de C ₁₁ -C ₁₅	N-(gama-aminopro pil)-sec-alquil- amina de C ₁₅ -C ₂₀
1	Acetona	100	100
	Alcohol isopropílico	100	100
5	Alcohol etílico	100	100
	Etilenglicol	100	100
	Kerosina	100	100
	Acete combustible	100	100
	Espíritus minerales	100	100
10	Aceite mineral	100	100
	Agua	insoluble	insoluble
	<u>Propiedades físicas</u>		
	Punto de fusión	-35,5°C	+6,67°C
	Punto de turbidez	-35,5°C	+7,78°C
15	Densidad relativa	0,8415	0,8417
	Color, Gardner	menor que 4	menor que 4

El punto de fusión y de turbidez sorprendentemente bajos, cuando se comparan diaminas terminalmente substituídas, que tienen grupos alquilo completamente saturados de cadena correspondientemente grande, hace que las N-sec-alquilaminas de esta invención sean particularmente útiles - como productos químicos aditivos para utilizar sus propiedades tensioactivas catiónicas. Las diaminas de esta invención tienen utilidad especial en operaciones de producción de aceite en las cuales son necesarias las propiedades tensioactivas catiónicas para operaciones bajo condiciones de temperatura extrema.

Las diaminas de esta invención pueden estar en la forma de sales, ya sea mono- o di-sales, que pueden ser solubles o dispersables en agua. Las sales particularmente -



1 deseables incluyen formiatos, oleatos, acetatos y sales de
ácidos inorgánicos tales como clorhídrico, sulfúrico, nítri
co, perclórico, etc.

5 Aunque en la especificación anterior ha sido des-
crita esta invención con relación a modalidades específicas
de la misma y se han establecido muchos detalles para propó
sitos de ilustración, será garante para aquellos expertos -
en el arte que la invención es susceptible de modalidades -
adicionales diferentes a aquellas descritas específicamente
10 en la presente, y que algunos de los detalles establecidos
previamente pueden variarse sin apartarse de los principios
básicos de la invención.

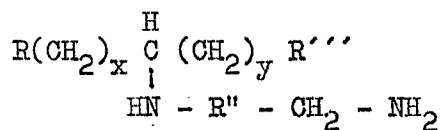
En resumen, la Patente de invención que se solici
ta, recaerá sobre las siguientes:

15

REIVINDICACIONES

1. Método para hacer compuestos de N-sec-alquil
diamina de fórmula:

20



25

en donde R y R''' se seleccionan, cada uno, del grupo que
consiste de hidrógeno, un radical arilo, y un radical hidro
carburo alifático; x y y son enteros positivos que tienen
una suma de 2 a aproximadamente 47, y en donde los grupos
de hidrocarburos ligados a la función alquílica secundaria
contienen un total de 2 a aproximadamente 47 átomos de car
bono; y R'' es un radical alifático que tiene de 1 a aproxi
madamente 6 átomos de carbono; cuyo método comprende hacer
reaccionar una sec-alquilamina primaria y un nitrilo que -
30

320925 23

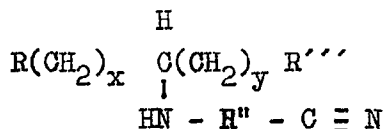


1

tiene la fórmula $R'C \equiv N$ en donde R' es un radical seleccionado del grupo que consiste de un radical de hidrocarburo - insaturado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, en donde - la insaturación está conjugada con respecto al grupo nitrilo, y un radical de hidrocarburo sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, en donde el sustituyente se selecciona del grupo que consiste de halógeno e hidroxilo; en presencia de agua para formar la correspondiente N-(beta-cianoalifática) sec-alquilamina de fórmula:

5

10



15

en donde R y R''' son los mismos que se han especificado arriba y R'' es un radical alifático que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono; y luego hidrogenar dicho compuesto cianoalifático en presencia de un catalizador de hidrogenación, para formar dichos compuestos de diamina.

20

2. Método de la reivindicación 1, en donde se encuentra presente de aproximadamente 2 a 20% en peso de agua, con base en la amina primaria, durante la reacción de cianoetilación.

25

3. Método de la reivindicación 1, en donde se encuentra presente un exceso de nitrilo, que va de la cantidad estequiométrica hasta aproximadamente un 20% molar de exceso.

30

4. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de diamina es N-(gama-aminopropil)sec-butilamina.

5. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de diamina es N-(gama-aminopropil)-sec-heptil

23 ABR



320925

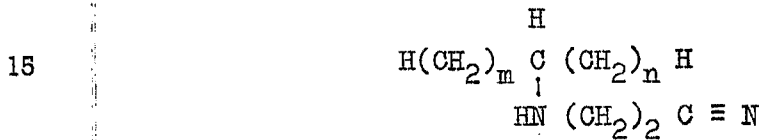
1 amina.

6. Metodo según la reivindicación 1, en el que el compuesto de diamina es N-(gama-aminopropil)-sec-undecilamina.

5 7. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de diamina es N-(gama-aminopropil)-sec-pentadecilamina.

8. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de diamina es N-(gama-aminopropil)-sec-eicosilamina.

10 9. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de diamina es N-(beta-cianoetil)-sec-alquilamina representado por la fórmula



en donde m y n son enteros positivos que tienen una suma de aproximadamente 3 a 21.

20 10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "METODO PARA HACER COMPUESTOS DE N-SEC-ALQUILDIAMINA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas.

25

Madrid, 18 diciembre 1.965

ALFONSO UNGRIA
P.P.

(Fdo. Juan Pedraza)

30