

- 2 ABR 1900



325058

F - 31.521

Nº 88760  
U.S. 446.704 IJ (AMS)

- 2 ABR. 1900

325058

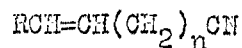
MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
PATENTE DE INVENCION  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTIUNO años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Independence Hall West, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA LA PREPARACION DE DIAMINAS ALIFATICAS"

Este invento se refiere a un método para la preparación de diaminas alifáticas, a partir de nitrilos alifáticos. Se refiere también, a un método para producir diaminas alifáticas en las cuales se forman también subproductos útiles de monoaminas.

Los nitrilos alifáticos, empleados en el presente procedimiento pueden representarse por la fórmula



en la cual, n es un número entero de 7 a 11, y



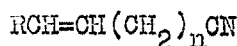
R representa hidrógeno alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, alqueno de 2 a 8 átomos de carbono y alcadieno de 4 a 8 átomos de carbono. Se prefiere que n valga 7 y R represente grupos que se encuentran en la naturaleza, tales como los que se encuentran en las estructuras oleicas linoleicas y linolénicas.

5

Reaccionantes típicos de nitrilo, incluyen el oleonitrilo, linoleonitrilo, linolenonitrilo, decononitrilo, undecenonitrilo, dodecenonitrilo, palmitoleonitrilo, eicosenonitrilo, cetoleonitrilo y eruconitrilo.

10

Según el presente invento, el método para preparar las diaminas alifáticas, se caracteriza por hacer reaccionar con ozono un compuesto que tiene la fórmula



15

en la cual, n y R se definen como anteriormente, en presencia de un alcohol que contiene de 1 a 3 átomos de carbono, a una temperatura de  $-40^{\circ}C.$  a  $+40^{\circ}C.$  aproximadamente, seguido por hacer reaccionar el ozónido formado con hidrógeno a una temperatura de  $-40^{\circ}C.$  a  $+50^{\circ}C.$  aproximadamente, a una presión de 3,5 kg./cm<sup>2</sup> a 35 kg/cm<sup>2</sup> manométricos aproximadamente, y luego con amoníaco, en presencia de hidrógeno a una temperatura de 50 a 250°C. aproximadamente, a una presión de 21 a 210 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, teniendo lugar la reacción con hidrógeno y con amoníaco en presencia de un catalizador de hidrogenación.

20

25

Así, el método del presente invento, lleva consigo esencialmente tres etapas. La primera etapa realiza la ozonización del nitrilo alifático no saturado definido, segui

325058

-2



do por aminación reductora del ozónido formado. La ozonización se lleva a cabo pasando ozono por una solución alcohólica del nitrilo alifático no saturado mencionado. Los alcoholes empleados son los que contienen de 1 a 8 átomos de carbono y pueden ser estructuras alcohólicas primarias, secundarias o terciarias. Característicamente, se pueden emplear metanol, etanol, n-butanol, terc-butanol, n-propanol, isopropanol, etanol o terc-octanol. La ozonización se lleva a cabo a temperatura de reacción de  $-40^{\circ}\text{C}$ . a  $+40^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente, preferiblemente de  $0^{\circ}\text{C}$ . a  $20^{\circ}\text{C}$ . El ozono reacciona con todos los dobles enlaces presentes en el reactivo y por tanto, la relación molar de ozono a nitrilo se basará en el número de dobles enlaces del nitrilo. Se requiere un equivalente molar de ozono por cada doble enlace presente.

Al final de la ozonización, el ozónido formado se aminará en forma reductora, haciendo reaccionar en primer lugar el ozónido con un equivalente molar de hidrógeno por cada doble enlace en el reactivo nitrílico original. Esta reacción se realiza en presencia de níquel, cobalto o rodio, como catalizadores de hidrogenación, tales como el típico níquel Raney o cobalto Raney. La temperatura de reacción se mantiene de  $-40^{\circ}\text{C}$ . a  $+50^{\circ}\text{C}$ . aproximadamente, preferiblemente de  $0^{\circ}\text{C}$ . aproximadamente a  $20^{\circ}\text{C}$ . aproximadamente, a una presión de hidrógeno de 3,5 a 35  $\text{kg}/\text{cm}^2$  manométricos, preferiblemente de 3,5 a 14  $\text{kg}/\text{cm}^2$  manométricos. La reacción con el hidrógeno puede seguirse observando el calor exotérmico de reacción. Cuando éste desciende, el hidrógeno ha reaccionado completa y esencialmente.

Después de la reacción con hidrógeno, se introduce

325058

- 2



amoniaco y esta etapa de aminación se lleva a cabo en presencia de hidrógeno, a una temperatura de 50°C. a 250°C. aproximadamente, preferiblemente de 60°C. a 100°C. Se utilizan presiones en el intervalo de 21 a 210 kg/cm<sup>2</sup> manométricos preferiblemente 28 a 56 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. La aminación se lleva a cabo también en presencia de un catalizador de hidrogenación, como se definió anteriormente.

El producto principal de diamina del presente invento, contendrá de 9 a 13 átomos de carbono, ya que la estructura específica del producto de diamina, se determina por la naturaleza del valor de n en el reaccionante nitrílico original. El procedimiento de este invento, como una última consideración, da por resultado una diamina alifática saturada de 9 a 13 átomos de carbono y otros productos de amina, que dependen de la naturaleza del grupo R, definido anteriormente. Cuando R es hidrógeno, entonces además de la diamina formada se obtiene metil amina. Cuando R representa un alquilo, el producto de monoamina variará de etilamina a un decilamina. Cuando R representa un grupo alquénilo, se obtienen entonces tres productos, la diamina principal, una diamina de peso molecular bajo, que depende del lugar del doble enlace en la representación alquénilica de R, y una monoamina cuya naturaleza depende también de la posición del doble enlace en R. Por ejemplo, cuando el reaccionante nitrílico original es linoleonitrilo, los productos son diaminononano, diaminopropano y aminoexano. Además, cuando R represente un grupo alcadienilo, se obtienen entonces cuatro productos, un diaminoalcano, dos diaminoalcanos de peso molecular mas bajo y un monoamino alcano, que depende también del lugar de los dos dobles enlaces en el grupo R. Por ejem



325058

5 plo, en la reacción que se utiliza linolenonitrilo, se ob-  
tienen diaminononano, dos equivalentes de diaminopropano  
y monoaminopropano. En este caso, aunque hay actualmente  
cuatro productos, dos de ellos son los mismos, a causa de  
la disposición simétrica de los dobles enlaces. En todos  
los casos, los productos son separables por las técnicas  
convencionales. El catalizador, se separa primero por fil-  
tración o un método similar, y luego los productos amínicos  
pueden separarse por destilación. El procedimiento se carac-  
10 teriza por una reproducibilidad elevada de resultados, bue-  
nos rendimientos de productos de gran pureza. Los productos  
amínicos son compuestos conocidos, que por lo tanto, se en-  
cuentran disponibles para el uso en muchas formas conoci-  
das.

15 Este invento, puede comprenderse de manera más completa  
con los siguientes ejemplos ilustrativos.

Ejemplo 1

20 Una solución de 263 gr. (1 mol) de oleonitrilo, di-  
sueルト en 500 ml. de metanol, se trató a 10°C. con 1 mol  
de ozono, suministrados como una corriente al 2% en oxíge-  
no. La solución resultante se cargó en un autoclave agita-  
da y se añadieron 15 gr. de catalizador de níquel Raney. El  
autoclave se barrió con hidrógeno y se puso a una presión  
25 de 28 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. La reducción inicial se llevó a  
cabo a de 0°C. a 10°C. hasta que descendió la presión, lo  
que indicó se había absorbido 1 mol de hidrógeno. La segun-  
da parte de la reducción, se llevó a cabo a 56 kg/cm<sup>2</sup> mano-  
métricos y de 80°C. a 95°C. después de la adición de 100 gr.  
30 de amoníaco. Cuando se completó la absorción de hidrógeno,



se enfrió el autoclave y el contenido se separó y filtro.

La destilación del residuo separado dió 95 gr. de monilamina p.eb. 70°C. (2 mm. de presión absoluta) y 115 gr. de nonametilen diamina, p.eb. 98°C. a 102°C. (1,0 mm. de presión absoluta). Se obtuvo del residuo una pequeña cantidad de estearilamina.

5

#### Ejemplo 2

Por una solución de 165 gr. (1 mol) de undecenonitrilo en 200 ml. de butanol a 10°C. se pasaron 48 gr. de ozono como una corriente al 2,5% en oxígeno. la solución transparente de ozonolisis, se trató con hidrógeno y 98 gr. de amoniaco, como se describió en el Ejemplo 1: La solución reducida se filtró y destilo. Se separó la metilamina con el disolvente de butanol y se destilaron 127 gr. de 1,10-diaminododecano, p.eb. 112°C. a 113°C. (2,5 mm. de presión absoluta). Este producto solidificó en el recipiente, p.f. 60°C. a 61,5°C.

10

15

#### Ejemplo 3

Una corriente de ozono (2,25%) en oxígeno, se paso, por una solución de 319 gr. de eruconitrilo, en 700 ml. de etanol a 0°C. 5°C. basta eliminar la insaturación. La solución se cargó en un autoclave agitado con 20 gr. de niquel Raney, y se redujo con 28 kg/cm<sup>2</sup> manométricos de hidrógeno entre 0°C. a 5°C. Cuando se completó la primera fase de la reducción exotérmica, se añadieron 110 gr. de amoniaco y se completó la reducción a 63 gr/cm<sup>2</sup> de hidrógeno, entre 90°C. y 100°C. La solución se retiró del autoclave, se filtró y el disolvente se separó a presión reducida. Los productos.

20

25

30

325058 - 2



se separaron por destilación para dar 100 gr. de nonilamina y 165 gr. de 1,13-diaminodecano, p.eb. 150°C. a 153°C. (1,5 mm. de presión absoluta), que solidificó por reposo p.f. 50°C. a 50,5°C.

5

Ejemplo 4

Por una solución de 261 gr. de linoleonitrilo en 500 ml. de metanol, se pasó un mol de ozono como una corriente al 2% en oxígeno. La solución de ozonolisis, se trató con hidrógeno y 150 gr. de amoníaco, como se describió en los ejemplos anteriores. La destilación de los productos, dió 65 gr. de exilamina, 44 gr. de 1,3-diaminopropano y 110 gr de 1,9-diaminononano.

10

15

Ejemplo 5

Utilizando el procedimiento experimental esbozado en los ejemplos precedentes, una solución de 260 gr. de linolenonitrilo en 450 ml. de etanol, se trató con un mol de ozono y la solución resultante se redujo con hidrógeno y 200 gr. de amoníaco. El tratamiento usual, dió después de separar el disolvente y la propilamina, 75 gr. de 1,3-propanodiamina y 105 gr. de 1,9-nonano diamina.

20

25

Ejemplo 6

En la misma forma cescrita que en los ejemplos precedentes, 48 gr. de ozono se pasaron por 319 gr. de cetoleonitrilo en 500 ml. de propanol, y la solución peroxidica se redujo con hidrógeno y 95 gr. de amoníaco. Los productos se separaron por destilación para dar 111 gr. de undecilamina y 145 gr. de 1,11-diaminoundecano, p.eb. 110°C. a 114°C.

30



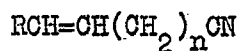
(1,5 mm. de presión absoluta) que solidificó por reposo, p.f. 57°C. a 58°C.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 8 de Abril de 1.965, bajo el Número 446.704, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

### N O T A

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Un método para la preparación de diaminas alifáticas, caracterizado porque se hace reaccionar con ozono un compuesto que tiene la fórmula:



en la cual n es un número entero de 7 a 11 y

20 R es hidrógeno, alcohol de 1 a 10 átomos de carbono, alqueno de 2 a 8 átomos de carbono o alcodieno de 4 a 8 átomos de carbono, en presencia de un alcohol, que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, a una temperatura de -40°C. a +40°C. aproximadamente; hacer reaccionar a continuación el ozónido formado con hidrógeno, a una temperatura de -40°C. a +50°C. aproximadamente, a una presión de

325058



-2-

5 3,5 kg/cm<sup>2</sup> a 35 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente, y a continuación con amoníaco en presencia de hidrógeno a una temperatura de 50°C. a 250°C. aproximadamente, a una presión de 21 kg/cm<sup>2</sup> a 210 kg/cm<sup>2</sup>, teniendo lugar la reacción con hidrógeno y amoníaco en presencia de un catalizador de hidrogenación.

10 2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la reacción con hidrógeno se realiza de 0°C. a 20°C. aproximadamente, a una presión de hidrógeno de 3,5 kg/cm<sup>2</sup> a 14 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente y que la reacción con amoníaco en presencia de hidrógeno se realiza de 60°C. a 100°C. aproximadamente, a una presión de 28 kg/cm<sup>2</sup> a 56 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente.

15 3.- Un método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que dicho catalizador de hidrogenación es un catalizador de níquel, cobalto o rodio.

20 4.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el nitrilo de partida es oleonitrilo, linoleonitrilo o linolenonitrilo.

5.- Un método para la preparación de diaminas alifáticas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines especificados.

325058



La presente Memoria consta de diez hojas, escritas  
a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, - 2 ABR. 1966  
P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Fidei