

328629-2 JUL 10 1913



328629

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: HOWARDS OF ILFORD LIMITED.

RESIDENCIA: Uphall Works, Uphall Road, ILFORD,

Essex - INGLATERRA.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION
DE UN SULFAMATO N-SUSTITUIDO".

Prioridad: Patente n.º del.

328629

2



1 Este invento se refiere a un procedimiento para la producción de derivados del ácido sulfámico.

De acuerdo con esta invención, el procedimiento para la manufactura de un derivado N-sustituído del ácido sulfámico consiste en hacer reaccionar trióxido de azufre en fase de vapor con una amina primaria o secundaria en forma de vapor, a una temperatura comprendida entre 130 y 200°C. Las aminas preferidas son las cicloalquilaminas, particularmente ciclohexilamina, y las alquilaminas, por ejemplo isopropilamina, isobutilamina e isoamilamina.

La relación molar amina : trióxido de azufre es preferiblemente alrededor de 2 : 1, es decir la requerida para formar el correspondiente sulfamato N-sustituído de amonio cuaternario, al que nos referiremos de aquí en adelante como "sal de amina". Así pues la relación molar mencionada preferiblemente no es menor de 1,5 : 1 y por ejemplo puede estar comprendida entre 1,95 : 1 y 3 : 1. Con la ciclohexilamina, la sal de amina obtenida es N-ciclohexil-sulfamato de ciclohexilamonio $C_6H_{11}NH_3 \cdot SO_3NHC_6H_{11}$. La sal de amina puede convertirse por los métodos químicos habituales en el ácido o en una sal metálica, por ejemplo la sal sódica o cálcica.

Preferiblemente la reacción se lleva a cabo en presencia de un diluyente gaseoso que es inerte en las condiciones de la reacción. Entre los diluyentes adecuados se encuentran el aire seco y el nitrógeno.

La temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción puede variar. Preferiblemente la reacción se realiza a una temperatura comprendida entre 160 y 200°C, particularmente entre 170 y 190°C o 175 y 180°C. La temperatura -

328629-2



1 de reacción puede mantenerse constante controlando la con-
centración de las sustancias reaccionantes o la velocidad
a la cual se ponen en contacto.

5 Las sustancias reaccionantes se ponen en íntimo -
contacto entre sí, por ejemplo en una zona de turbulencia
tal como la que puede ser creada o favorecida por un venti-
lador. Poniendo en contacto las sustancias reaccionantes -
diluidas en una zona de turbulencia se reducen las sobrecu-
laciones locales.

10 El procedimiento según la invención da un producto
con mejor color y con un mayor rendimiento. Se prefiere -
llevar a cabo el proceso con la amina y el trióxido de azu-
fre en una relación molar de 2 : 1 aproximadamente, no so-
lo porque con ésto se reduce la necesidad de reciclar la -
15 amina, por ejemplo la ciclohexilamina, sino también porque
se obtiene un polvo que fluye libremente y que no está hu-
medecido por la amina líquida en exceso. El color del pro-
ducto es también mejor con este valor de la relación molar
que con valores superiores.

20 A temperaturas bajas se producen considerables can-
tidades de sulfato de ciclohexilamonio, o los correspondien-
tes sulfatos de otras aminas reaccionantes. Llevando a ca-
bo la reacción a temperaturas comprendidas entre 130 y 200
°C, y particularmente entre 170 y 190°C, se reduce la can-
25 tidad de sulfato formada.

El invento se ilustra con los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

30 Se hacen reaccionar trióxido de azufre y ciclohexi-
lamina, ambos en forma de vapor, en el aparato cuyo diagra-
ma se ilustra en el dibujo que se acompaña. El aparato cons

328629-2



1 ta de un reactor 1 en cuya parte superior están situados -
dos inyectores o boquillas 2 y 3 a través de los cuales se
introducen los vapores reaccionantes. Las boquillas 2 y 3
están dispuestas de forma que los dos chorros de vapor que
5 pasan a través de ellas convergen en un punto. Un ventila-
dor 4 está colocado en una posición tal en el reactor que,
cuando está funcionando, crea una zona de aire turbulento
en el punto donde se encuentran los dos chorros de vapor.-
También se coloca un par termoelectrico 6 en la zona donde
10 se encuentran los chorros de vapor. La parte inferior del
reactor 1 está en comunicación con dos grandes vasijas 7 y
8, cada una de las cuales va provista de un receptáculo pa
ra el producto, 9 y 10, respectivamente, estando también -
provista la vasija 8 de una salida 11 para el gas.

15 A través de la boquilla 2 se introduce en la zona
de aire turbulento creada por el ventilador 4 un chorro de
vapor de trióxido de azufre en nitrógeno a 100°C y a tra--
vés de la boquilla 3 se introduce un chorro de vapor de ci
clohexilamina en nitrógeno a 100°C. La velocidad de alimen
20 tación del trióxido de azufre es de unos 1,7 g en un litro
de nitrógeno por minuto mientras que la ciclohexilamina se
introduce a una velocidad de unos 4,21 g en 3 litros de ni
trógeno por minuto, siendo la relación molar de ciclohexil
amina : trióxido de azufre de 2 : 1. La temperatura de reac
25 ción es de 170-180°C. A continuación el chorro turbulento
atraviesa el reactor 1 y pasa a las vasijas 7 y 8 y el pro
ducto de reacción se recoge en los receptáculos 9 y 10.

30 Al cabo de 1 hora de funcionamiento, se han recogi
do 306 g de un producto sólido. Por cristalización y fil--
tración se obtienen a partir del producto sólido 245 g de

328629-2



1 N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamonio (con un rendimiento del 69%), 12,3 g de N,N'-diciclohexilsulfonamida y 48,7 g de sulfato de ciclohexilamonio.

Ejemplo 2

5 Se ponen en contacto un chorro de vapor de trióxido de azufre en nitrógeno y un chorro de vapor de ciclohexilamina, en la forma descrita en el Ejemplo 1. La velocidad de alimentación del trióxido de azufre es de unos 1,48 g en 1 litro de nitrógeno por minuto mientras que la ciclohexilamina se introduce a razón de unos 3,65 g en 3 litros de nitrógeno por minuto, siendo la relación molar de ciclohexilamina : trióxido de azufre de 2 : 1. Tanto el chorro de trióxido de azufre/nitrógeno como el de ciclohexilamina/nitrógeno se introducen en el reactor a una temperatura de 100°C. La temperatura de reacción es de 170-180°C. El chorro turbulento de sustancias reaccionantes pasa a continuación a las grandes vasijas 7 y 8 y el producto de reacción se recoge en los receptáculos 9 y 10.

15 Al cabo de 1 hora de funcionamiento, se han recogido 306 g de un producto sólido. Por cristalización y filtración se obtienen a partir del producto sólido 245 g de N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamonio (con un rendimiento del 80%), 12,8 g de N,N'-diciclohexilsulfonamida y 48,7 g de sulfato de ciclohexilamonio.

20 El N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamonio (245 g) se hierve con una solución de 35,2 g de hidróxido sódico en 400 ml de agua. Por evaporación y cristalización de la solución resultante se obtienen 160 de N-ciclohexilsulfamato sólido.

30

Ejemplo 3

328629₀₂



1 plo 1 con la excepción de que la concentración de trióxido de azufre y ciclohexilamina son las indicadas en la Tabla I.

TABLA I

5	<u>Relación molar ciclohexilamina : SO₂</u>	<u>Velocidades de alimentación</u>	
		<u>Ciclohexilamina</u>	<u>SO₂</u>
	2 : 1	4,2 g en 3 litros de nitrógeno por minuto	1,7 g en 1 litro de nitrógeno por minuto
10	3 : 1	4,2 g en 3 litros de nitrógeno por minuto	1,1 g en 0,5 litros de nitrógeno por minuto.
	4 : 1	4,2 g en 3 litros de nitrógeno por minuto.	0,85 g en 0,3 litros de nitrógeno por minuto

15 Los valores del color de los productos de reacción crudos se determinaron en forma de soluciones al 4,5 % en peso/volumen en agua y de soluciones al 4,5 % en peso/volumen en solución acuosa de hidróxido sódico, midiéndose en todos los casos en una célula de 2 pulgadas (5 cm.) de un tintómetro Lovibond. Los valores del color se miden después

20 de que toda la materia insoluble, formada esencialmente por N,N'-diciclohexilsulfonamida, se ha sedimentado. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente Tabla II.

TABLA II

25	<u>Prueba</u>	<u>Relación molar de ciclohexilamina a SO₂</u>	<u>Valores del color medidos en una célula de 2 pulgadas (5 cm) en un tintómetro Lovibond</u>					
			<u>Solución en agua al 4,5% en peso/volumen</u>			<u>Solución en hidróxido sódico al 4,5% en peso/vol.</u>		
			R	A	Az	R	A	Az
	1	2 : 1	0,2	0,8	-	0,1	1,0	-
	2	3 : 1	0,3	1,0	-	0,1	1,2	-
30	3	4 : 1	1,0	3,4	0,1	3,6	3,0	0,1

328629.3



1 (R = rojo A = amarillo Az = azul)

El marcado aumento en los valores del color del pro-
 ducto de reacción crudo cuando la relación molar de las sus-
 tancias reaccionantes es de 4 = 1 (prueba 3) aparece eviden-
 5 te en la Tabla II. Las temperaturas de reacción en las prue-
 bas 1, 2 y 3 son, respectivamente, 170-180°C, 130-135°C y
 105°C. Aunque las temperaturas son diferentes en las tres -
 pruebas, se ha observado, sin embargo, que el empleo tempe-
 raturas de reacción más bajas, por ejemplo temperaturas in-
 10 feriores a 190°C, no conduce a un deterioro del color del -
 producto de reacción sino, si acaso, a una mejora del color
 del producto.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra el efecto de reducir la tempe-
 15 ratura de reacción. El aparato descrito en el Ejemplo 1 se
 modifica ligeramente, proveyendo el reactor 1 de una cami-
 sa de refrigeración por líquido. La velocidad a la cual el
 líquido refrigerante puede pasar a través de la camisa es
 variable y así constituye un medio de controlar la tempera-
 20 tura de reacción. Entonces se repite el experimento del -
 Ejemplo 1 controlando la temperatura de reacción a 45°C,
 100°C, 140°C y 180°C y los resultados obtenidos se dan en
 la Tabla III.

TABLA III

Análisis del producto de reacción

25 Temperatura de reacción	% de N,N'-diciolo hexilsulfonamida	% de N-ciclohe- xilsulfamato de ciclohexilamonio	% de sulfa- to de ciclo hexilamonio
45°C	3	45	53
100°C	2	52	49
140°C	3	55	46
30 180°C	3	70	25

328629 -2



1 Se mezclan 153 g del producto de reacción obtenido
en el experimento a 180°C con 26 g de hidróxido sódico di-
sue³ltos en 700 cm de agua y la mezcla se hierve para sepa
5 rar la ciclohexilamina. Cuando la ciclohexilamina ha desti
lado, el residuo acuoso se extrae cinco veces con 1,1,2-
tricloroetano para separar la N,N'-diciclohexilsulfonamida.
La concentración de la solución acuosa purificada que con-
tiene 77 g de N-ciclohexilsulfamato sódico se ajusta enton
ces hasta que la concentración de este último producto es
10 del 35% en peso y se deja cristalizar. Después de filtrar
y secar se obtienen 50 g de N-ciclohexilsulfamato sódico -
puro.

 Se obtiene una segunda masa cristalina de 16 g vol
viendo a concentrar las aguas madres procedentes de la pri
15 mera cristalización y dejando que el líquido concentrado -
cristalice.

 Los resultados dados en la Tabla III se determina-
ron por análisis del producto de reacción después de haber
lo tratado con agua y podrá observarse que la suma de los
20 rendimientos es superior al 100% en algunos de los casos.

 Es posible que si la reacción es incompleta, parte
de la ciclohexilamina y el trióxido de azufre que no han -
reaccionado sea adsorbida o retenida en otra forma en el -
producto de reacción y cuando se añade agua a dicho produc
25 to el trióxido de azufre retenido se convierte en ácido -
sulfúrico que es neutralizado por la ciclohexilamina rete-
nida formando con ello sulfato de ciclohexilamonio. Esta -
parece ser la explicación de la suma de rendimientos supe-
rior al 100%, es decir, el exceso sobre el 100% es debido
30 probablemente a un aumento en el peso molecular que puede

328629



1 producirse cuando el producto de reacción se añade sobre -
agua y el trióxido de azufre retenido en el producto de -
reacción se convierte en ácido sulfúrico.

5 En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta, recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

10 1. Un procedimiento para la producción de un sulfa-
mato N-sustituído que consiste en hacer reaccionar trióxi-
do de azufre en forma de vapor con una amina primaria o se-
cundaria en forma de vapor, a una temperatura comprendida
entre 130°C y 200°C.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en
el cual la amina es una cicloalquilamina primaria.

15 3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en
el cual la cicloalquilamina es ciclohexilamina.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en
el cual la amina es una isoalquilamina primaria.

20 5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en
el cual la isoalquilamina es isopropilamina, isobutilamina
o isoamilamina.

6. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes en el cual la relación molar de ami-
na a trióxido de azufre está comprendida entre 1,5 : 1 y 3
: 1.

25 7. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes en el cual la relación molar de amina
a trióxido de azufre está comprendida entre 1,95 : 1 y 3 :
1.

30 8. Un procedimiento según la reivindicación 7, en
el cual la relación molar es prácticamente 2 : 1.

328629-2



1 9. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes en el cual la reacción se lleva a -
cabo en presencia de un diluyente gaseoso inerte.

5 10. Un procedimiento según cualquiera de las rei--
vindicações precedentes en el cual las sustancias reaccio-
nantes se ponen en contacto entre sí en una zona de turbu-
lencia.

10 11. Un procedimiento según la reivindicación 10, -
en el cual la zona de turbulencia es creada por un ventila-
dor.

 12. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes en el cual la reacción se lleva a -
cabo a una temperatura comprendida entre 160°C y 200°C.

15 13. Un procedimiento según la reivindicación 12, -
en el cual la reacción se lleva a cabo a una temperatura -
comprendida entre 170°C y 190°C.

 14. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes en el cual el sulfamato N-sustituí-
do se convierte en una sal metálica.

20 15. Un procedimiento según cualquiera de las rei--
vindicações precedentes en el cual la temperatura de -
reacción se mantiene constante controlando la concentración
de las sustancias reaccionantes y la velocidad a la cual se
ponen éstas en contacto.

25 16. Un procedimiento para la producción de una sal
metálica del ácido N-ciclohexilsulfámico, esencialmente co-
mo el descrito en lo que precede con referencia a cualquie-
ra de los Ejemplos 1, 2 y 5.

30 17. Un procedimiento para la producción de una sal
metálica de un ácido N-isoalquilsulfámico, esencialmente -

328629



1 como el descrito en lo que precede con referencia al Ejem-
plo 3.

18. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita :
5 "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN SULFAMATO N-SUS
TITUIDO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de doce páginas me
canografiadas y dibujos adjuntos.

10

Madrid, 2 de Julio 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

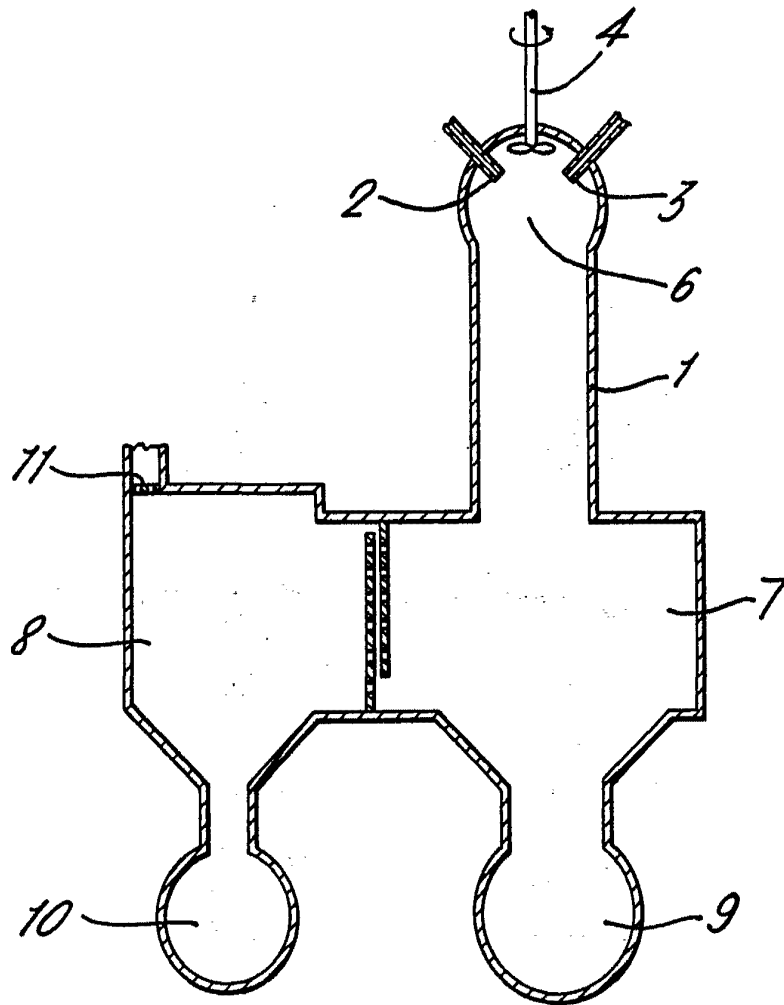
15

20

25

30

328629-2



ESCALA VARIABLE
MADRID, 2 DE Julio DE 1966
BERNARDO UNGER
P. B.