

330.862

P.- 33.022

EP-65-42



.....
.. .
.. .
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 2 de Septiembre de 1.966, con el Nº. 330.862

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de EL PASO NATURAL GAS PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Odessa, Tejas, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALFA, OMEGA-ALCOHILENDIAMINAS"

=====

Este invento se refiere, en general, a la producción de alcoholen diaminas, y en particular a un nuevo y mejorado procedimiento para la preparación de alfa, omega-alcoholen diaminas primarias de acuerdo con un procedimiento de múltiples operaciones adaptado ventajosamente para ser llevado a cabo a una escala industrial.

5



Tal como es bien conocido, la industria del nylon ha desempeñado un papel de enorme importancia comercial debido en gran medida a las características únicas de las resinas del tipo de poliamida que las hacen muy valiosas para su utilización en una gran variedad de aplicaciones comerciales. La demanda siempre creciente de productos del tipo de nylon ha iniciado correspondientemente una actividad comercial muy extendida, que tiene como objeto principal la creación de procedimientos más factibles para la preparación de compuestos intermedios de nylon y, especialmente, de la hexametildiamina. Este último material, desde luego, es básico para la preparación de innumerables clases comerciales de nylon y, correspondientemente, una gran parte de los esfuerzos de investigación industrial se han dirigido a procedimientos mejorados así como a medios más económicos para su síntesis.

Sin embargo, los procedimientos empleados hasta ahora de manera acostumbrada para la preparación de alcoholen poliaminas, y particularmente de la hexametildiamina, se han caracterizado uniformemente por varias desventajas consiguientes que los hacen ser considerablemente menos deseables para ser utilizados de una manera comercial para la producción de un producto de precio competitivo. Como ejemplos de las desventajas más significativas aparecidas frecuentemente en conexión con la producción de alcoholen-diaminas, se puede mencionar, en particular, el rendimiento relativamente bajo en el producto de diamina deseado el cual, en muchos casos, ha sido intolerable; la fuerte tendencia a formarse subproductos indeseables, por ejemplo compuestos amínicos secundarios y



terciarios, así como materiales de alto peso molecular, etc.; el alto coste de los materiales de partida, catalizadores, equipos de trabajo, y similares; las estrictas condiciones de trabajo que se requiere sean observadas para una ejecución eficaz; los prolongados tiempos de reacción requeridos; las dificultades asociadas con el aislamiento, separación y purificación del producto, y similares. Como resultado, el producto de amina deseado se puede obtener invariablemente sólo en cantidades limitadas y con costos relativamente altos.

Por ejemplo, muchos de los procedimientos empleados actualmente para la preparación de alfa,omega-alcohilendiaminas primarias, tales como hexametilendiamina, incluyen, entre otras, como una operación esencial de manipulación, la reducción catalítica, es decir, la hidrogenación, de un dinitrilo de olefina a la correspondiente diamina. Representativos de los precedentes procedimientos son los que comprenden en sucesión, la formación de un dihaloalcadieno por dimerización del correspondiente halogenuro de alqueno terminalmente insaturado, la hidrogenación del dihaloalcadieno para proporcionar el dihaloalcano, y el tratamiento de dihaloalcano con un cianuro de un metal alcalino o de un metal alcalinoterreo para formar el compuesto intermedio de dinitrilo. Este último material es sometido entonces a reducción catalítica con hidrógeno para producir el producto de diamina deseado. De forma significativa, se ha encontrado que los procedimientos del tipo precedente están sujetos a múltiples desventajas, tales como las del tipo que se describe anteriormente de manera más completa, incluyendo, caracterís-



5 ticamente, bajo rendimiento en producto y significativa
formación de subproductos. Posiblemente, la desventaja más
importante es sin embargo la que está inherente en el pro-
cedimiento propiamente dicho en virtud del hecho de que se
implican necesariamente las operaciones adicionales de for-
mación del dinitrilo así como la reducción del mismo. La
carga económica aumentada impuesta de esta manera puede
ser prohibitiva, tal como resultará fácilmente evidente,
en algunos casos hasta el punto de que se disminuya grave-
mente y en algunos casos se pierda por completo la venta-
ja competitiva comercial de mantenimiento satisfactorio.

10 En un esfuerzo para superar o mitigar de otra
manera las desventajas precedentes y afines, investiga-
dores anteriores han recurrido a una variedad de técnicas
de remedio, muchas de las cuales constituyen mejoras en
15 el procedimiento antes descrito, mientras que otras impli-
can procedimientos sustancialmente diferentes. Independien-
temente de los perfeccionamientos particulares y/o procedi-
mientos alternativos hasta ahora propuestos, se ha obteni-
do de esta manera hasta ahora solo un éxito comercial li-
mitado, con el resultado de que queda todavía un margen
20 considerable para mejoras.

Por consiguiente, un objeto principal del pre-
sente invento consiste en la creación de un procedimien-
to mejorado para la preparación de alfa,omega-alcoholen-
25 diaminas, en el cual las dificultades hasta ahora apareci-
das son eliminadas o mitigadas de otra manera al menos en
un grado sustancial.

Otro objeto del presente invento reside en la
30 creación de un procedimiento mejorado para la preparación



de alcohilendiaminas primarias caracterizado por una excepcional mejora en el rendimiento en producto, hasta un grado hasta ahora no obtenido.

5 Otro objeto más del presente invento reside en la creación de un procedimiento para la preparación de hexametilendiamina que elimina totalmente toda necesidad de formación intermedia de dinitrilo, y consecuentemente, las operaciones asociadas necesariamente con la misma.

10 Todavía otro objeto más del presente invento reside en la creación de un procedimiento para la preparación de hexametilendiamina, en el cual esta última se obtiene directamente a partir de su correspondiente dihaloalcano.

15 Todavía otros objetos y objetos afines del presente invento resultarán evidentes a partir de la descripción del mismo que sigue.

El logro de los objetos precedentes y los afines se hace posible de acuerdo con el presente invento, el cual, en su aspecto más general, incluye la creación de un procedimiento nuevo y mejorado para la preparación de alfa, omega-alcohilendiaminas, que comprende, en sucesión, (1) la condensación de un halogenuro alílico y de una olefina a un alfa,omega-alcadieno; (2) la hidrohalogación del alcadieno a su correspondiente omega,omega'-dihaloalcano; y (3) la amonólisis del dihaloalcano para producir el correspondiente producto de alcohilendiamina primaria.

De acuerdo con el descubrimiento que constituye la base del presente invento, se encuentra que la adhesión estricta a cada una de las precedentes operaciones

30



en la sucesión cronológica especificada hace posible la obtención de un producto de diamina con rendimientos hasta ahora no obtenibles. Aunque existe tendencia a la formación de subproductos, en la forma de dimeros y de otros materiales de mayor peso molecular, la separación de estos materiales indeseables desde la diamina deseada, por destilación u otros medios, es mucho más fácil que con los procedimientos convencionales existentes. Adicionalmente, una ventaja sobresaliente significativa del procedimiento del invento reside en la utilización de suaves condiciones de reacción que no precisan equipos de alta presión (del orden de 280 kg/cm² o superior) dando como resultado facilidad de separación de impurezas, reflejando de esta manera un panorama favorable de costo comparado con otros procedimientos comerciales. Las implicaciones comerciales de este aspecto particular son de importancia primordial desde un punto de vista puramente económico, por no mencionar los ahorros adicionales atribuibles al hecho de que el producto de amina se obtiene con rendimiento excepcionalmente alto. Sin embargo, se debe hacer resaltar que los resultados proporcionados por el presente invento dependen de manera crítica de la observancia de cada una de las operaciones antes indicadas, que se describirán con detalle considerable en la descripción que sigue.

Con el fin de describir de manera clara el procedimiento del presente invento, cada una de las reacciones unitarias decisivas para el mismo, serán descritas separadamente en la descripción que sigue.

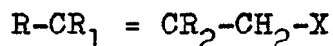


CONDENSACION DE UN HALOGENURO ALILICO CON OLEFINAS PARA
PRODUCIR DIOLEFINAS.

5 La expresión "halogenuro alilico" tal como se utiliza a lo largo de la memoria y de las reivindicaciones se refiere a los compuestos orgánicos que poseen un doble enlace entre dos átomos de carbono alifáticos; uno de los cuales está unido a un átomo de carbono alifático que lleva un átomo de halógeno lábil. El halogenuro unido al átomo de carbono alifático puede ser uno cualquiera de los halógenos tales como cloro y bromo, pero; de acuerdo con el procedimiento del presente invento, es preferible emplear derivados de cloro. Los halogenuros alilicos considerados para su utilización aquí pueden ser representados de acuerdo con la siguiente fórmula estructural:

10

15



en la que R, R₁ y R₂ representan hidrógeno, alcoholo que puede ser de cadena recta o ramificada, arilo, alcarilo, aralcoholo, etc. y X representa halogeno, por ejemplo cloro, bromo, etc.

20

Los resultados del presente invento, en lo que respecta a la facilidad de la operación y a los altos rendimientos en producto obtenidos con el mismo, son particularmente manifiestos con cloruros alilicos que contienen de 3 a 8 átomos de carbono, y especialmente con cloruro de alilo. Se apreciará, desde luego, que pueden estar presentes en el compuesto alilico constituyentes distintos del carbono siempre que sean esencialmente no reactivos y que no afecten desfavorablemente de otra manera a

25

30



la reacción implicada bajo las condiciones empleadas en cada una de las reacciones unitarias, es decir la condensación, la hidrohalegenación y la amonólisis.

5 Con fines de ilustración, el procedimiento del presente invento será ilustrado específicamente, con referencia al cloruro de alilo como el halogenuro de olefina de partida. Sin embargo, se sobreentenderá que se puede emplear similarmente otros halogenuros alilicos del tipo abarcado por la fórmula anterior.

10 Se han creado un cierto número de métodos mediante los cuales los compuestos alilicos pueden ser convertidos en sus derivados poliinsaturados no conjugados incluyendo, por ejemplo, la simple condensación del halogenuro alilico en la presencia de plata o cobre, siendo
15 proporcionado este último en forma soportada o pulverizada. Otro procedimiento que se ha llevado a cabo con algún éxito comprende la dehidrohalegenación del correspondiente derivado sustituido con halogeno. Sin embargo, los métodos precedentes y los relacionados han mostrado ser
20 insatisfactorios y particularmente para operaciones a gran escala ya que los rendimientos obtenidos son en muchos casos intolerablemente bajos, mientras que los reaccionantes empleados son frecuentemente costosos.

25 De acuerdo con el presente invento, y buscando el logro máximo de las mejoras proporcionadas por el mismo, se requiere que la conversión del halogenuro alilico a un derivado de alfa,omega-diolefina, se efectúe mediante una técnica de pirolisis. De acuerdo con este método, el halogenuro de olefina, por ejemplo, cloruro de alilo,
30 es calentado a una temperatura por encima de aproxima



damente 400°C, durante un corto período de tiempo en la presencia de un exceso de un compuesto orgánico que comprende un átomo de hidrógeno reemplazable, después de lo cual la reacción que forma la diolefina transcurre hasta completarse de manera sustancial. El derivado de diolefina deseado puede ser recuperado fácilmente después de esto desde la mezcla resultante. Los compuestos que contienen hidrógeno reemplazable apropiados para su utilización aquí, son en general compuestos orgánicos que tienen al menos un átomo de hidrógeno reemplazable y que son estables en la presencia del cloruro de hidrógeno desprendido a las elevadas temperaturas de reacción empleadas. Como ejemplos particulares de dichos compuestos se pueden mencionar, sin limitación, el propileno y el isobutileno. De acuerdo con el presente invento, sin embargo, se prefiere emplear los 1-alquenos que contienen de 3 a 5 átomos de carbono y especialmente el propileno capaz de formar alfa, omega-dienos, cuando es hecho reaccionar con un halogenuro alílico.

Las proporciones relativas de los componentes respectivos deberán ser tales que se produzca una mezcla que comprenda el compuesto orgánico que contiene el átomo de hidrógeno reemplazable en exceso sobre el halogenuro, y preferiblemente en un exceso molar de al menos 3 a 1. Se logran resultados óptimos, por ejemplo, cuando se emplea el compuesto orgánico que contiene hidrógeno y el halogenuro insaturado en proporciones molares que varían desde 12:1 a 1:1 y más preferiblemente desde 10:1 a 2:1. En general, proporciones más altas del compuesto orgánico que contiene el átomo de hidrógeno reemplazable dan rendi



mientos más altos en productos.

5 La temperatura empleada para la reacción de pirolisis deberá oscilar en general entre aproximadamente 400°C y aproximadamente 750°C. La temperatura particular empleada en cada caso dependerá, entre otras cosas, de la naturaleza del halogenuro insaturado empleado, del período de permanencia, etc. Con el cloruro de alilo, las temperaturas preferidas oscilan generalmente entre aproximadamente 450°C y aproximadamente 650°C, y más preferiblemente entre aproximadamente 450°C y aproximadamente 600°C.

10 La presión empleada en la zona de reacción puede variar similarmente dentro de un amplio margen, es decir, desde una presión por debajo de la atmosférica a una presión superior a la atmosférica inclusive según se desee. Sin embargo, las mejoras creadas por el presente invento se pueden obtener fácilmente con la utilización de presiones que se aproximan a la atmosférica.

15 El período de permanencia requerido para un sustancial completamiento de la reacción dependerá, por ejemplo, del grado de conversión deseado del halogenuro insaturado, el cual, a su vez, dependerá de la temperatura seleccionada así como de la naturaleza del halogenuro insaturado. A temperaturas que oscilan, por ejemplo, entre 400°C y 750°C, la conversión deseada por paso se obtiene generalmente con períodos de permanencia que oscilan entre 0,1 segundos y 50 segundos. Para los halogenuros alifáticos, tales como cloruro de alilo se encuentra que la conversión deseada por paso se puede obtener en períodos que oscilan entre 0,1 y 50 segundos a temperaturas que oscilan entre 450°C y 550°C. En general, la utiliza-



ción de temperaturas más altas dará como resultado tiempos de permanencia disminuidos. A este respecto, se ha encontrado, por ejemplo, que se pueden lograr selectividades óptimas cuando se emplea una mezcla 10-1 molar de propileno y de cloruro de alilo a la presión atmosférica a través de un tubo sin relleno a aproximadamente 550°C en un tiempo de permanencia de aproximadamente 12 segundos.

Los componentes pueden ser mezclados previamente antes de ser añadidos a la zona de reacción o pueden ser añadidos separadamente. Si los componentes son añadidos separadamente, uno o los dos reaccionantes pueden ser añadidos en una pluralidad de puntos a lo largo de la zona de reacción. Para asegurar un mezclado íntimo completo de los componentes, es deseable generalmente, sin embargo, mezclar previamente los componentes antes de introducirlos en la zona de reacción. Es también ventajoso en la mayor parte de los casos calentar previamente los componentes, separadamente o en mezcla, hasta una temperatura por debajo de la temperatura de trabajo antes de ser añadidos a la zona de reacción.

La mezcla retirada de la zona de reacción es enfriada, condensada y lavada o tratada de otra manera para separar el cloruro de hidrógeno formado en la zona de reacción. El o los compuestos orgánicos insaturados deseados pueden ser recuperados después por cualesquiera medios apropiados tales como destilación fraccionada, extracción, y similares. Además de los compuestos orgánicos deseados que contienen el radical insaturado sustituido, la mezcla de reacción puede contener también cantidades del halogenuro insaturado y del compuesto orgánico que



contiene el átomo de hidrógeno reemplazable. Estos subproductos pueden ser también recuperados convenientemente por cualquiera de los métodos convencionales, tales como destilación y similares. .. ∴

5 Los siguientes ejemplos ilustran en forma de tabla, los resultados obtenidos cuando se procede de acuerdo con el método antes descrito. El procedimiento empleado es el siguiente: Se hizo pasar nitrógeno a través de un matraz que contenía cloruro de alilo mantenido a una temperatura constante deseada. La corriente de nitrógeno que contenía vapor de cloruro de alilo arrastrado, fué mezclada con propileno cuyo caudal fue medido mediante un rotámetro, y la mezcla fue hecha pasar dentro de un tubo Pyrex que fué calentado en un horno eléctrico hasta una temperatura de reacción deseada. Los gases de escape desprendidos de la reacción fueron dirigidos desde el tubo Pyrex a través de una serie de colectores a temperaturas de acetona-hielo seco, es decir del orden de -78°C . Cualesquiera gases que no se condensaron a esta temperatura, fueron hechos pasar a través de un medidor verificador húmedo para obtener su volumen. Muestras de los gases de escape fueron analizadas cromatográficamente, y los contenidos de los colectores fríos fueron combinados y analizados. La conversión y la selectividad se calculan de la siguiente manera:

10

15

20

25

% de conversión =

$$\frac{(\text{Moles de cloruro de alilo de entrada}) - (\text{Moles de cloruro de alilo recuperado})}{\text{Moles de cloruro de alilo de entrada}} \times 100$$

Moles de cloruro de alilo de entrada



% de selectividad =

$$\frac{\text{Moles de 1,5-hexadieno producido}}{(\text{Moles de cloruro de alilo de entrada}) - (\text{Moles de cloruro de alilo recuperado})} \times 100$$

5

Los resultados obtenidos están detallados en la tabla I siguiente.

TABLA I

Condensación de propileno con cloruro de alilo

Ej. No.	Propileno moles/hora	Cloruro, moles/hora	Propileno/ cloruro de alilo	Relleno del reactor	Longitud del reactor (mm)	Tiempo de permanencia seg.	Temp. de control °C	Conversión %	Selectividad de 1,5-hexadieno
1	1,0	0,1	10	Alundum	914	9	600	84,3	17,4
2	0,75	0,075	10	"	914	12	550	29,5	40,9
3	0,75	0,075	10	"	914	13	500	7,6	34,8
4	0,4	0,1	5	"	914	16	550	52,9	44,9
5	0,375	0,075	5	"	914	21	550	55,0	38,3
6	0,375	0,075	5	"	914	22	500	47,8	28,5
7	2,0	0,2	10	Nada	914	9	550	5,4	86,2
8	1,0	0,1	10	"	610	12	550	9,0	86,8
9	1,0	0,1	10	"	610	12	550	9,3	79,8
10	1,5	0,15	10	"	914	12	550	10,6	77,7
11	1,0	0,2	5	"	914	16	550	21,7	70,0
12	1,0	0,1	10	"	914	18	550	19,4	58,7
13	0,5	0,1	5	"	914	32	550	52,5	41,0
14	0,5	0,1	5	"	610	20	550	28,9	57,7





Tal como se observará por una inspección de los datos precedentes, se pueden obtener buenos resultados con tubos vacíos, es decir sin rellenar, así como con tubos rellenos con "alundum".

5 Tal como lo indican claramente los resultados precedentes, se logra la realización máxima de los resultados creados por el presente invento cuando se emplean propileno y cloruro de alilo en proporciones molares que oscilan entre 12:1 y 1:1 y se emplean temperaturas de pirolisis que oscilan entre 450°C y 650°C con un tiempo de permanencia de aproximadamente 0,1 segundos a 50 segundos.

HIDROBROMACION DE LA DIOLEFINA

15 La hidrobromación del alfa,omega-alcadieno a su correspondiente alfa,omega-dihaloalcano se puede lograr de manera fácil y sencilla de acuerdo con uno cualquiera de dos procedimientos. Un procedimiento es básicamente un procedimiento fotoquímico, en el cual la hidrobromación se efectúa bajo la influencia deliberada de la radiación ultravioleta, y más particularmente bajo la influencia de rayos de luz que tienen una longitud de onda por debajo de aproximadamente 2900 a 3000 unidades Angstrom.

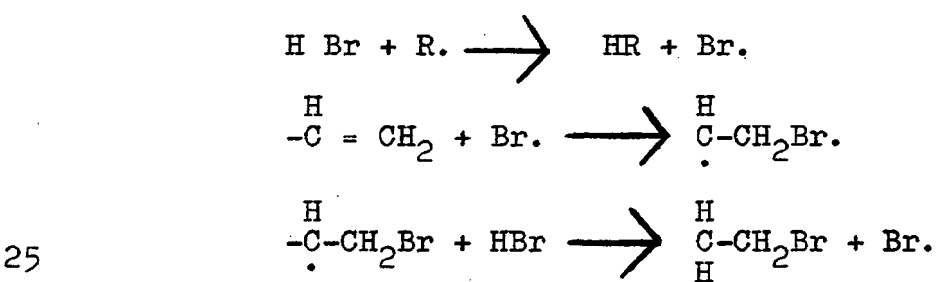
25 El segundo procedimiento mediante el cual se puede lograr la hidrobromación dirigida de las diolefinas, de acuerdo con el presente invento, está basado en la utilización de peróxidos o de hidroperóxidos y/o de materiales que producen peróxidos o hidroperóxidos bajo las condiciones de reacción empleadas. Estos materiales son introducidos en la diolefina en fase líquida. Independiente

30



temente del método particular empleado, la reacción de hidrobromación transcurre por "adición anormal" es decir, de una manera contraria a la prescrita por la regla de Markownikoff. Tal como es bien conocido, esta regla afirma que si un hidrocarburo asimétrico se combina con un ácido halogenado, el halogeno se añade al átomo de carbono con el menor número de átomos de hidrógeno. Un hidrocarburo es asimétrico dentro de la significación de la regla si el enlace insaturado divide al compuesto en dos grupos desemejantes. Correspondientemente, la adición anormal describe el estado en el que los átomos de hidrógeno y de halogeno se añaden en posiciones que están invertidas con respecto al mecanismo de adición prescrito por la regla de Markownikoff.

Sin pretender quedar ligado por ninguna teoría, se postula que el mecanismo de reacción implicado en la reacción de hidrohalogenación, ya sea iniciada en presencia de peroxidos o de luz ultravioleta, es de naturaleza de radicales libres y puede ser descrito de acuerdo con la siguiente serie de reacciones:



El R. en la primera ecuación representa un radical libre generado como resultado de la influencia de un peróxido, de un hidroperoxido, etc. o por irradiación con luz ultravioleta.



Según es característico de la mayor parte de las reacciones con radicales libres, las temperaturas empleadas pueden variar dentro de límites relativamente amplios sin afectar perjudicialmente a la velocidad de reacción. De hecho, la utilización de temperaturas más bajas no disminuye apreciablemente el rendimiento del producto deseado.

Con el fin de proporcionar una comprensión más clara, cada una de las reacciones de hidrohalegenación aquí utilizables, es decir la iniciación mediante luz ultravioleta o por la utilización de peróxidos, será descrita separadamente en la descripción que sigue.

(a) Hidrobromación inducida por la luz ultravioleta

Esta reacción particular se puede efectuar de manera fácil y sencilla en fase vapor o en fase líquida o alternativamente en dos fases líquido-vapor o en una fase líquida o alternativamente en un sistema de líquido-vapor de dos fases. Aunque se pueden emplear si se desea temperaturas elevadas, éstas no serán requeridas normalmente, ya que la adición anormal del halogenuro de hidrógeno de acuerdo con este método tiene lugar de manera fotoquímica. Correspondientemente, el caldeo no será necesario en el sentido de ser crítico para los resultados aquí proporcionados. En general, se pueden emplear temperaturas del orden de 25°C, aunque es preferible, tal como se indica anteriormente, emplear temperaturas reducidas que llegan hasta -80°C, que se encuentra que son particularmente ventajosas. Aunque la reacción de hidrohalegenación se puede lograr de manera eficaz mediante la utilización de todo



el margen de radiación ultravioleta, se encuentra que la longitud de onda más eficaz en el sentido de activar la hidrobromación de tipo anormal antes descrita, se encuentra en la porción del espectro que está por debajo de aproximadamente 3200 unidades Angstrom, y más particularmente en la proximidad de 2900 unidades Angstrom. Esto se puede lograr fácilmente mediante la selección apropiada de un manantial de radiación apropiado y/o por la interposición de un medio de filtro apropiado. Materiales de filtro apropiados comprenden por ejemplo cristales de cuarzo, ya que estos últimos muestran una transmitancia sustancial a la radiación espectral por debajo de 3000 unidades Angstrom. Sin embargo, la utilización de vidrio para ventanas ordinario o de vidrio Pyrex como el medio de filtro no será permitida, ya que cada uno de estos materiales posee un límite de transmisión inferior de aproximadamente 2900 a 3000 unidades Angstrom y por consiguiente, interceptaría la porción del espectro que sería eficaz para la reacción de hidrobromación aquí considerada.

La hidrobromación inducida por luz ultravioleta está caracterizada usualmente por un período de inducción inicial durante el cual no se verifica sustancialmente reacción. La longitud de este período de inducción varía dependiendo, entre otras cosas, de un cierto número de condiciones tales como los reaccionantes específicos empleados, su concentración en la zona de reacción, la intensidad de la longitud de onda eficaz, la presencia o ausencia de impurezas y/o de superficies añadidas en la zona de reacción, etc. Además, siendo las otras condiciones iguales, un cambio en la intensidad de la longitud de



onda eficaz de la radiación ultravioleta hará variar la ve
locidad y el grado de hidrobromación anormal y, en algunos
casos, puede dar como resultado la formación de una mez-
cla de productos de reacción. Esto es debido al hecho de
5 que pueden tener lugar tanto la adición normal como la
adición anormal del bromuro de hidrógeno al compuesto or-
gánico insaturado.

La reacción de hidrobromación se puede llevar
a cabo de manera eficaz de una manera discontinua, inter-
mitente o continua. Cuando se utiliza un método disconti-
10 nuo, los ingredientes implicados pueden ser transportados
a un recipiente apropiado y después de esto pueden ser so-
metidos a la influencia de la luz ultravioleta durante un
período de tiempo suficiente para efectuar la reacción de
15 hidrobromación. Tal como será fácilmente evidente, ya que
el vidrio ordinario o el vidrio Pyrex no permitirán la
transmisión sustancial de las longitudes de onda de luz
eficaces, es decir las que están en la proximidad de 2900
a 3000 unidades Anstromg y por debajo, es preferible cons-
20 truir el recipiente de reacción de cuarzo o de cualquier
otro material equivalente que muestre una sustancial trans-
misión a las longitudes de onda deseadas. Se sobreentende
rá además, desde luego, que se puede emplear la mayor par-
te de los materiales de construcción para fabricar el re-
25 cipiente de reacción, con tal que éste esté equipado con
una abertura apropiada a través de la cual se pueda diri-
gir fácilmente la radiación ultravioleta eficaz.

Con el fin de evaluar la eficacia de las reac-
ciones de hidrobromación basadas en la utilización de ra-
30 diación ultravioleta como agente iniciador, una serie de



reacciones se lleva a cabo de la siguiente manera.

Una corriente de nitrógeno fué hecha pasar a través de un matraz que contenía 1,5-hexadieno mantenido a una temperatura apropiada. La corriente de nitrógeno, que contenía vapor de 1,5-hexadieno arrastrado, fué mez-
5 clada entonces con bromuro de hidrógeno, en las proporciones seguidamente indicadas, en un tubo Vycor, después de lo cual toda la mezcla fué sometida a radiación ultravioleta. Los gases de escape desprendidos de la masa de reacción fueron hechos pasar entonces a través de diversos
10 colectores con el fin de condensar los productos formados. Los resultados obtenidos están resumidos en la Tabla II siguiente:

TABLA II

Reacción de 1,5-hexadieno y bromuro de hidrógeno en presencia de luz ultravioleta.

Ej. No	Moles de 1,5-hexadieno	Moles de HBr/1,5-hexadieno	Tiempo de permanencia (min)	Manantial de luz	Distancia de la luz al reactor (mm)	Conversión %	Selectividad en 1,6-dibromohexano	Selectividad en 1,6-brodibromohexano
15	0,021	1,7	3,1	Hanovia ³	152,4	52,9	10,8	-
16	0,039 ¹	1,9	3,1	Hanovia	190,5	66,6	41,2	-
17	0,022 ²	1,7	3,1	Hanovia	190,5	79,4	29,3	-
18	0,024	1,5	3,1	Tubo Fluorescente U-V	63,5	39,0	0	10,3
19	0,022	2,0	11,2	Hanovia	152,4	35,3	42,2	45,1

1. Que contiene 0,5% en peso de acetona.
2. Que contiene 1,1% en peso de acetona.
3. Lámpara Hanovia de 200 w tipo 654 A.





El porcentaje de conversión y el porcentaje de selectividad se obtienen de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

% de conversión =

$$5 \quad \frac{\text{(Moles de 1,5-hexadieno de entrada)} - \text{(Moles de 1,5-hexadieno recuperados)}}{\text{(Moles de 1,5-hexadieno de entrada)}} \times 100$$

% de selectividad =

$$10 \quad \frac{\text{(Moles de 1,6-dibromohexano producidos)}}{\text{(Moles de 1,5-hexadieno de entrada)} - \text{(Moles de 1,5-hexadieno recuperados)}} \times 100$$

(b) Hidrobromación inducida por radicales libres

15 La reacción de hidrobromación inducida por radicales libres considerada para su utilización en el método del presente invento, se puede llevar a cabo de manera eficaz en la presencia de una variedad de compuestos conocidos por liberar radicales libres, tales, como trifenilmetilo y azo-bis-isobutironitrilo. Consecuentemente, se puede emplear a este respecto cualquiera de los iniciadores de radicales libres bien conocidos. Sin embargo, los resultados proporcionados por el presente invento son particularmente manifiestos cuando se emplea oxígeno en forma sin combinar, es decir, oxígeno o aire ya que cada uno de los precedentes materiales muestra una fácil tendencia a formar peroxidos o hidroperoxidos bajo las condiciones empleadas en la reacción de hidrohalogenación. Sin embargo, se pueden obtener también los resultados proporcionados por el presente invento mediante la utilización de materiales en los cuales el oxígeno está presente en forma

20

25

30



combinada. Como ejemplos de los últimos materiales se pueden mencionar, en particular y sin limitación, los peróxidos orgánicos, por ejemplo los peróxidos de dialcoholo tales como peróxido de dietilo, peróxido de dipropilo, peróxido de dilaurilo, peróxido de dioleilo, peróxido de distearilo, peróxido de di(ter-butilo) y peróxido de di(ter-amilo), siendo designados frecuentemente dichos peróxidos como peróxidos de etilo, de propilo, de laurilo, de oleilo, de estearilo, de ter-butilo y de ter-amilo; los peróxidos de alcoholo e hidrógeno, por ejemplo peróxido de ter-butilo e hidrógeno (hidroperóxido de ter-butilo), peróxido de ter-amilo e hidrógeno (hidroperóxido de ter-amilo) etc.; peróxidos de diacilo simétricos, por ejemplo peróxidos que son conocidos comúnmente bajo nombres tales como peróxido de acetilo, peróxido de propionilo, peróxido de lauroilo, peróxido de estearoilo, peróxido de malonilo, peróxido de succinilo, peróxido de ftaloilo, peróxido de benzoilo, etc.; peróxidos de ácidos de aceites p. ej. peróxidos de ácidos de aceite de coco; peróxidos de diacilo asimétricos o mixtos, por ejemplo peróxido de acetil benzoilo, peróxido de propionil benzoilo, etc.; óxidos de terpenos, por ejemplo ascaridoles. Se pueden emplear también ventajosamente peróxidos inorgánicos, tales como peróxido de hidrógeno, peróxido de bario, peróxido de magnesio, etc. Los compuestos de peróxido se pueden emplear también en la forma de sales de per-ácidos inorgánicos tales como por ejemplo, persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio, percarbonato de sodio, percarbonato de potasio, perborato de sodio, perborato de potasio, perfosfato de sodio y perfosfato de pota-



sio.

El logro óptimo de los resultados proporcionados por el presente invento se activa más aun, sin embargo, por la utilización de hidroperoxidos generados "in situ" haciendo pasar aire a través del material diolefínico que está siendo sometido a hidrohalogenación.

Además, cuando se utiliza oxígeno sin combinar como el generador de radicales libres, se ha encontrado que el compuesto de oxígeno sin combinar puede ser disuelto en, y/o hecho reaccionar con, el material diolefínico, por ejemplo 1,5-hexadieno antes de la introducción del bromuro de hidrógeno. Esto se puede efectuar de la mejor manera mezclando previamente el oxígeno sin combinar con el material diolefínico a temperaturas ligeramente por encima de la temperatura ambiente. Se ha encontrado además que también se pueden obtener excelentes resultados introduciendo una mezcla de aire o de oxígeno y bromuro de hidrógeno en el 1,5-hexadieno. Esto se puede explicar posiblemente por el hecho de que el bromuro de hidrógeno seco en la ausencia de peróxidos o de hidroperoxidos no reacciona rápidamente a la temperatura ambiente, pero en la presencia de peroxidos o hidroperoxidos, la reacción se acelera considerablemente. Consecuentemente, cuando estos dos materiales son mezclados y son hechos burbujear a través del 1,5-hexadieno, se verifica poca reacción antes de que se haya formado algo de hidroperoxidos a partir del aire o del oxígeno. En este momento, el bromuro de hidrógeno comienza a reaccionar con el 1,5-hexadieno para formar los productos deseados.

Con el fin de evaluar la eficacia de las hi-



drohalogenaciones inducidas con peroxido, se llevó a cabo una serie de ensayos de la siguiente manera.

5 El compuesto generador de radicales libres fue disuelto en el 1,5-hexadieno en la fase líquida, o se hizo burbujear a través del mismo un gas que contenía oxígeno, después de lo cual la mezcla resultante fue puesta en contacto con bromuro de hidrogeno gaseoso empleando las temperaturas indicadas en la tabla III.

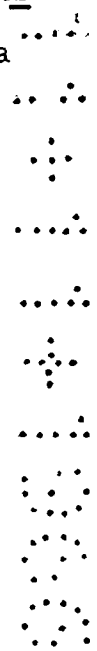


TABLA III

Reacción de 1,5-hexadieno y HBr en presencia de peróxidos a la presión atmosférica

Ej. N ^o	Moles de 1,5-H	Moles de HBr/moles de 1,5-H	Temp. de reac.	Condiciones especiales de reacción	Conversión, moles %	Selectividad de 1,6-DBH moles %	Selectividad 6-BH
20	0,025	2,0	-78 ^o C	0,6 g de peróxido de benzoilo añadidos	93,7	73,0	1,3
21	0,025	2,2	-78	No se añaden peróxidos	95,1	1,5	6,9
22	0,025	2,2	-78	0,03 g de peróxido de benzoilo añadidos	97,1	10,1	11,6
23	0,025	2,3	-78	0,06 g de peróxido de benzoilo añadidos	99,0	84,3	0
24	0,025	2,3	-78	60 cm ³ de O ₂ /cm ³ de 1,5-H a -78 ^o C	93,2	0,5	1,3
25	0,025	2,3	-78	40 cm ³ de O ₂ /cm ³ de 1,5-H a 26 ^o C	100	93,0	0
26	0,025	3,1	-16	0,06 g de peróxido de benzoilo añadidos	98,5	82,5	2,7
27	0,025	2,3	-12	0,068 g de H ₂ O ₂ (al 30%) añadidos	100	81,6	0
28	0,025	2,3	-16	40 cm ³ de O ₂ /cm ³ de 1,5-H a 26 ^o C	99,0	67,2	14,3
29	0,025	2,3	26	40 cm ³ de O ₂ /cm ³ de 1,5-H a 26 ^o C	96,1	52,1	39,6
30	0,025	2,3	26	123 cm ³ de aire/cm ³ de 1,5-H a 26 ^o C	99,0	80,2	6,9
31	0,025	2,7	26	273 cm ³ de aire/cm ³ de 1,5-H a 26 ^o C	86,9	0	0

Reacción en bomba de S.S.



TABLA III (Cont.)

Ej. No	Moles de 1,5-H	Moles de HBr/moles de 1,5-H	Temp. de reac.	Condiciones especiales de reacción	Conver- sión, moles %	Selectividad de 1,6-DBH moles %	Selectividad de 6-BH
32	0,025	2,3	26°C	273 cm ³ de aire/cm ³ de 1,5-H a 26°C Reacción llevada a cabo con anillos de S.S. presentes	23,8	0,7	30,9
33	0,05	1,7	45	167 cm ³ de aire/cm ³ de 1,5-H a 26°C escasa absorción de HBr	16,3	7,5	0
34	0,025	2,3	26	100 cm ³ de aire/cm ³ de 1,5-H a 26°C	99,0	80,8	13,7
35	0,025	2,3	26	17 cm ³ de aire/cm ³ de 1,5-H a 26°C	99,5	88,4	3,1
36	0,025	1,5	26	17 cm ³ de aire/cm ³ de 1,5-H a 26°C	90,8	46,3	46,2
37	0,025	2,3	26	7 cm ³ de aire/cm ³ de 1,5-H a 26°C	99,0	61,3	27,8

NOTA: 1,5-H es 1,5-hexadieno

1,6-DBH es 1,6-dibromohexano

6-BH es 6-bromohexeno

S.S. es acero inoxidable 316





7
Tal como se observa a partir del ejemplo 21, deberá estar presente alguna cantidad de peróxido para que se verifique la reacción; en otros ejemplos, es decir los 25, 28, 30, etc, los peroxidos o hidroperoxidos se forman en el 1,5-hexadieno haciendo burbujear diversos volu-
5 menes de oxígeno o de aire a través del medio de diolefi-
na. El 1,5-hexadieno oxigenado o aireado es puesto en con-
tacto entonces con bromuro de hidrogeno a las temperaturas
indicadas. El porcentaje de conversión y el porcentaje de
10 selectividad se obtienen de acuerdo con las ecuaciones se-
guidamente citadas:

% de conversión =

$$\frac{(\text{Moles de 1,5-hexadieno de entrada}) - (\text{Moles de 1,5-hexadieno recuperado})}{(\text{Moles de 1,5-hexadieno de entrada})} \times 100$$

15

% de selectividad =

$$\frac{(\text{Moles de 1,6-dibromohexano producidos})}{(\text{Moles de 1,5-hexadieno de entrada}) - (\text{Moles de 1,5-hexadieno recuperado})} \times 100$$

20

Tal como se observará además, los valores de conversión y de selectividad mejorados son particularmente manifiestos cuando el 1,5-hexadieno y el oxígeno sin combinar por ejemplo oxígeno, aire, ozono, son mezclados pre-
viamente a temperaturas moderadas del orden de 26°C antes
25 de introducir el bromuro de hidrógeno. Tal como se indica
en el ejemplo 25, se pueden esperar selectividades de 1,6-dibromohexano superiores a 90% para conversiones del orden del 100% cuando se mezcla previamente el compuesto que libera oxígeno y 1,5-hexadieno a 26°C y se efectúa la
30 hidrohalogenación a -78°C. De hecho, independientemente



del material que libera peroxido particular empleado, se
obtienen resultados superiores de acuerdo con el procedi-
miento de mezcla previa. Además, con iniciadores de pero-
xido, es preferible emplear temperaturas de hidrohalegena
5 ción que llegan desde 35°C hasta aproximadamente -80°C, ...
prefiriéndose particularmente temperaturas dentro del mar. ∴
gen de 26°C a -78°C, para lograr los resultados óptimos ∴
cuando se trabaja a la presión atmosférica. La presión ∴
empleada para la reacción no es particularmente crítica ∴
10 aunque en algunos casos, impondrá una limitación sobre las ∴
temperaturas seleccionadas. A este respecto, y tal como ∴
se indica en el Ejemplo 33, se han de evitar temperaturas ∴
superiores a la temperatura ambiente cuando se trabaja ba ∴
jo la presión atmosférica. Tal como se observará la utili ∴
15 zación de temperaturas elevadas bajo estas condiciones de ∴
presión dió lugar a una absorción de bromuro de hidrogeno
marcadamente escasa, de forma que este ensayo finalizó an
tes de que se añadiese todo el bromuro de hidrógeno, con
la consecuencia de que se obtuvieron valores inferiores
20 de conversión y de selectividad. Otros factores que resul
tan tener influencia perjudicial sobre la reacción de hi
dróbromación cuando se emplean iniciadores del tipo de pe
roxido, se refieren al tipo de recipiente de reacción em
pleado. Tal como se indica en el Ejemplo 31, los recipien
25 tes de reacción de acero inoxidable resultan retardar ma
terialmente la velocidad de reacción de hidrohalegenación
hasta el punto de que no se obtiene producto de 1,6-dibro
mohexano a pesar de una conversión de 1,5-hexadieno de
aproximadamente 87%. Por consiguiente, se ha de evitar la
30 utilización de estos materiales y de los afines.



La cantidad de iniciador de radicales libres empleado no es particularmente crítico, aparte de la exigencia evidente de que ha de ser suficiente para permitir la velocidad deseada de reacción de hidrohlogenación. Es to se puede lograr fácilmente mediante la utilización de cantidades muy pequeñas y especialmente cuando se trabaja bajo las condiciones preferidas, ya que la reacción, una vez iniciada, se mantiene sustancialmente por sí misma, en vista del hecho de que la regeneración de radicales libres es inherente al mecanismo de reacción implicado. En general, sin embargo, la cantidad de iniciador de oxígeno empleado, ya esté en forma combinada, es decir de peroxidos orgánicos, peroxidos inorgánicos, hidroperoxidos, etc., ya esté en forma sin combinar, es decir de aire, ozono, oxígeno molecular, etc., deberá ser tal que se produzca una concentración en peróxido o en hidroperoxido en la mezcla de reacción de aproximadamente 3,0 moles %. Cuando se emplea oxígeno o un gas que contiene oxígeno como el iniciador de radicales libres en forma sin combinar, éste puede ser introducido en el medio que contiene diolefina por cualquier método apropiado que conduzca a un contacto eficaz entre gas y líquido. Por ejemplo, aunque no es el método más eficaz, se encuentra que el material gaseoso que contiene oxígeno puede ser introducido fácilmente en la diolefina por simple burbujeo del mismo dentro de ésta. En los ejemplos anteriores, esto se logró mediante la utilización de un tubo capilar. Desde luego, la mezcla de reacción puede ser mantenida bajo agitación apropiada, para activar más aun el entremezclado eficaz de fases.

Las proporciones de halogenuro de hidrógeno,



por ejemplo bromuro de hidrógeno empleadas en la reacción de hidrohalogenación, iniciada por ultravioleta o con peroxidos, aunque no son particularmente críticas, deberán ser mantenidas no obstante dentro de ciertos límites con el fin de asegurar el logro de resultados ventajosos. En general, las proporciones de halogenuro de hidrógeno oscilarán entre 1,3 partes y 4,0 partes por mol basado sobre la diolefina tratada con éste. Se prefiere particularmente, sin embargo, utilizar bromuro de hidrógeno como el agente hidrohalogentante y en cantidades en exceso que corresponden a un margen de 1,5 partes a 3,5 partes por mol de la diolefina. Por ejemplo, a este respecto, se observará por referencia a los ejemplos 25 y 35 que se obtienen selectividades de 1,6-dibromohexano superiores al 80% cuando se emplean proporciones molares de bromuro de hidrógeno a 1,5-hexadieno del orden de 2,3:1 bajo la presión atmosférica. Cuando la diolefina y el oxígeno sin combinar son mezclados previamente bajo temperaturas muy reducidas, por ejemplo del orden de -78°C antes del tratamiento con el bromuro de hidrógeno, el rendimiento en producto obtenido es despreciable, tal como resultará evidente a partir del ejemplo 24. Independientemente de las temperaturas de mezcla previa empleadas, la utilización de temperaturas elevadas del orden de 40°C a 45°C a la presión atmosférica para el tratamiento con HBr da como resultado similarmente la obtención de rendimientos despreciables en producto tal como se indica en el Ejemplo 33.

Correspondientemente, el logro óptimo de los resultados creados por el presente invento se obtiene cuando se utiliza (a) oxígeno sin combinar como el genera



5 dor de peroxido o de hidroperoxido, (b) bromuro de hidró-
 geno como el agente hidrohalogenante, (c) mezclado previo
 del oxígeno sin combinar y del material de diolefina a
 temperaturas moderadas, por ejemplo de 18°C a 35°C y (d)
 excesos molares del bromuro de hidrógeno.

PRODUCCION DE DIAMINA POR AMONOLISIS DE LA DIOLEFINA
 HIDROBROMADA

10 La operación de formación de diamina conside-
 rada para su utilización en el procedimiento del presente
 invento implica el tratamiento de la diolefina hidrohala-
 genada con amoníaco bajo condiciones estrictamente contro-
 ladas, que se describirán seguidamente, y opcionalmente
 en la presencia de uno o más ingredientes adicionales que
 actúan como activadores en la reacción global. Es conoci-
15 do que los halogenuros de alcohilo pueden ser convertidos
 directamente en sus correspondientes derivados de amina
 por tratamiento con amoníaco. Sin embargo, los métodos
 creados hasta ahora a este respecto requieren la utiliza-
 ción de temperaturas elevadas superiores a 100°C y prefe-
20 riblemente del orden de 200°C y superiores. Se ha encon-
 trado que estas condiciones de temperatura elevada propor-
 cionan velocidades de reacción, rendimientos en producto
 etc., comercialmente factibles. Sin embargo, el producto
 obtenido de acuerdo con dichos métodos es invariablemente
25 una mezcla de diversas mono- y poli-aminas así como mate-
 riales de alto peso molecular, y consecuentemente debe
 ser sometido a ulterior tratamiento, por ejemplo destila-
 ción fraccionada, extracción y similares con el fin de se-
 parar y eventualmente de aislar el producto de amina par-
30 ticular deseado. Además, los halogenuros de alcohilo co-



múnmente empleados en dichos métodos y especialmente bajo las temperaturas elevadas requeridas en ellos dan lugar a graves problemas asociados con la formación indeseable de subproductos.

5 En contraste, la reacción de formación de amoníacos, proyectada para su utilización aquí, se lleva a cabo bajo condiciones de temperatura relativamente suaves utilizando cantidades especificadas de amoníaco y si se desea, en la presencia de cantidades especificadas de materiales ácidos en el sistema de amoníaco, tal como halogenuros de amonio, que sirven para eliminar o retardar de otra manera la formación indeseable de subproductos.

10 Se prefiere particularmente, de acuerdo con el presente invento, emplear el dihaloalcano en la forma de su derivado de bromuro, por ejemplo 1,6-dibromohexano, encontrándose que este derivado particular reacciona bastante fácilmente bajo las condiciones empleadas al tiempo que conduce a mayores rendimientos en producto, a una formación disminuida de subproductos etc.

15 20 Uno de los aspectos verdaderamente ventajosos del presente invento estriba en el descubrimiento de que la reacción de amonólisis se puede llevar a cabo de manera muy eficaz con la utilización de amoníaco anhidro, siendo mantenido este último preferiblemente en fase líquida. Este resultado es algo sorprendente ya que ordinariamente se podría esperar que el amoníaco y la diolefina reaccionasen para formar materiales de alto peso molecular de las variedades resinosas y/o sub-resinosas a las altas concentraciones en amoníaco consideradas en la técnica. Sin embargo, cuando se trabaja bajo condiciones que se especifican



carán más particularmente en la siguiente descripción, se encuentra que se elimina sustancialmente cualquier tendencia a que se formen productos distintos del derivado deseado de diamina. La utilización de amoníaco anhidro permite similarmente la utilización más eficaz de los ingredientes implicados.

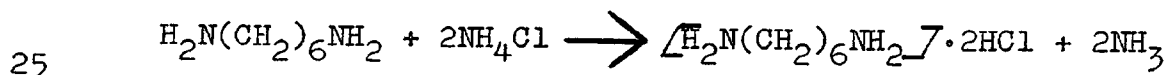
La reacción de amonolisis se puede llevar a cabo también utilizando el amoníaco en la forma de una solución acuosa, es decir de hidroxido de amonio. Independientemente de que se emplee el amoníaco en forma anhidra o en forma de solución acuosa, éste deberá estar presente en cantidades suficientes para producir proporciones molares de amoníaco a dihaloalcano desde al menos 10:1 hasta al menos aproximadamente 180:1 y preferiblemente dentro del margen de aproximadamente 60:1 a aproximadamente 140:1 y superior.

Se sobreentenderá también que cualquier cantidad de 6-bromohexeno-1 que se forme durante la hidrohalogenación puede ser recuperada fácilmente y reciclada para su conversión en 1,6-dibromohexano.

En muchos casos, el dibromoalcano empleado para la amonolisis mostrará una fuerte tendencia a reaccionar con el derivado de diamina producido a partir de él. Por ejemplo, el 1,6-dibromohexano muestra una fuerte tendencia a reaccionar con hexametilendiamina para formar subproductos indeseables tales como bromhidratos de poliamina. Además, las reacciones secundarias ilegítimas son aceleradas con temperaturas crecientes y especialmente dentro de los márgenes de temperatura característicos de los métodos de amonolisis hasta ahora creados. En contras



te, la reacción de amonólisis aquí utilizada se puede lle
var a cabo eficazmente bajo un margen de temperaturas re-
lativamente suaves, y hasta el punto que tiende a dismi-
nuir la formación de subproductos. La formación de subpro-
5 ductos se hace aun más mínima empleando el amoníaco en
las cantidades antes especificadas ya que el efecto neto
es el de disminuir sustancialmente el contacto del mate-
rial de partida de 1,6-dibromohexano con el producto de
hexametilendiamina. La importancia de este aspecto parti-
10 cular nunca se puede hacer resaltar demasiado ya que el
rendimiento en producto depende de forma crítica del mis-
mo. Además, el rendimiento en producto por ejemplo de he-
xametilendiamina puede ser activado aun más incluyendo
en el sistema de amoníaco un ácido fuerte, tal como cloru-
15 ro de amonio, bromuro de amonio y similares, que reacciona
con la hexametilendiamina fuertemente alcalina según se
forma ésta, para convertirla en su derivado de dihalohi-
drato. Tal como resultará fácilmente evidente, esto tien-
de similarmente a hacer mínima la presencia simultánea del
20 1,6-dibromohexano y del producto de hexametilendiamina,
disminuyendo de esta manera la formación de subproductos.
La reacción implicada puede ser descrita por la siguiente
ecuación:



El diclorhidrato de hexametilendiamina produ-
cido muestra poca tendencia a reaccionar con el 1,6-dibro-
mohexano.

30 La cantidad de halogenuro de amonio empleado
en la reacción de amonólisis deberá estar en exceso sobre



el dibromoalcano y preferiblemente de tal manera que produzca una proporción molar de halogenuro de amonio a dibromoalcano dentro del margen entre 0 y aproximadamente 20 moles por mol de dihaloalcano. Se sobreentenderá, desde luego, que se pueden emplear similarmente otros compuestos formadores de sal que contienen halógeno, además de los halogenuros de amonio antes indicados, siempre que tiendan a reaccionar con el producto de alcohilendiamina para formar un derivado que sea inmune al ataque por el material de partida de dibromoalcano. Independientemente del compuesto particular empleado a este respecto, éste deberá estar desprovisto de sustituyentes distintos del halógeno que podrían reaccionar con amoníaco bajo las condiciones empleadas.

La temperatura empleada para la reacción de amonólisis no deberá pasar de aproximadamente 50°C y 150°C y cae preferiblemente dentro de un margen entre aproximadamente 16°C y aproximadamente 100°C. Por ejemplo, la reacción de amonólisis transcurre fácilmente de la manera deseada cuando se utilizan temperaturas que oscilan entre 20 y 25°C. Sin embargo, ya que la reacción implicada es exotérmica, en los casos en que la amonólisis se lleva a cabo en un recipiente cerrado, el calor desprendido del medio de reacción efectuará una elevación correspondiente en la temperatura salvo, desde luego, que se creen otros medios para disipar dicho calor de reacción. Sin embargo, la presión empleada no es particularmente crítica pero deberá ser suficiente para mantener a los reaccionantes así como al medio de reacción sustancialmente en la fase líquida.



5 Cuando se emplea un medio de reacción acuoso, el agua deberá estar presente en cantidades suficientes para efectuar la disolución de todos los ingredientes, si es posible, aunque se pueden emplear otros disolventes para efectuar la disolución. Se pueden incluir también otros medios disolventes que activen un sistema de reacción homogéneo. Es también aconsejable mantener a los reaccionantes en un estado continuo de movimiento, por ejemplo mediante medios agitadores apropiados tales como un agitador rotatorio, de manera que se asegure un entremezclado completo e íntimo de los ingredientes implicados a lo largo del transcurso de la reacción.

10 Tal como se ha indicado anteriormente, el producto de diamina se obtiene en la forma de su sal de dihidrato. El producto de diamina puede ser liberado fácilmente a partir del mismo simplemente disolviendo el contenido del recipiente de reacción en agua, después de haber evacuado primeramente cualquier exceso de amoníaco seguido por tratamiento con cáustico en exceso, por ejemplo con solución concentrada de hidroxido de sodio.

15 Con el fin de evaluar la eficacia de la reacción de amonólisis antes descrita, se llevó a cabo una serie de ensayos utilizando el siguiente procedimiento. En cada uno de los ensayos, el recipiente de reacción empleado era una bomba de acero inoxidable que tenía un volumen de 95 cm³.

20 El 1,6-dibromohexano fue colocado en la bomba de acero inoxidable después de lo cual se introdujo amoníaco líquido desde otra bomba de acero inoxidable. En los ensayos en los que se incluyó también cloruro de amonio,



no se efectuó la adición del amoníaco líquido hasta después de haber logrado el mezclado completo del 1,6-dibromohexano y del cloruro de amonio. Cuando se añadieron todos los ingredientes, se agitó mecánicamente el recipiente de reacción durante todo el curso de la reacción. En cada caso, la reacción estaba sustancialmente completa después de aproximadamente 30 minutos, efectuándose la mayor parte de la reacción en aproximadamente 10 minutos. Después de haber cesado sustancialmente la reacción de amonólisis se evacuó cualquiera cantidad de amoniaco en exceso después de lo cual la bomba de acero inoxidable fue abierta y su contenido fué disuelto en agua. Cualquier cantidad de 1,6-dibromohexano que no hubiera reaccionado presente como una capa orgánica inferior en cada caso fué separada y pesada. La capa acuosa fue tratada entonces con un exceso de solución concentrada de hidroxido de sodio con lo cual se formó una capa superior de material orgánico. Esta capa orgánica fue recogida y analizada cromatográficamente después de la disolución en una pequeña cantidad de metanol.

Los datos de conversión y de selectividad se obtienen de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

% de conversión =

$$\frac{(\text{Moles de 1,6-dibromohexano de entrada}) - (\text{Moles de 1,6-dibromohexano no recuperados})}{(\text{Moles de 1,6-dibromohexano de entrada})} \times 100$$

% de selectividad =

$$\frac{(\text{Moles de hexametilenodiamina producidos})}{(\text{Moles de 1,6-dibromohexano de entrada}) - (\text{Moles de 1,6-dibromohexano no recuperados})} \times 100$$

Los resultados obtenidos están tabulados en



forma gráfica en el dibujo anejo en el cual las abscisas representan la representación gráfica de la proporción molar de amoniaco a 1,6-dibromohexano y las ordenadas representan la representación gráfica de la selectividad (en moles %) de hexametilendiamina. Tal como se observará a partir de una inspección del gráfico, la utilización de cantidades aumentadas de amoniaco activa la selectividad de hexametilendiamina. Además, cuando un material ácido en el sistema de amoniaco, por ejemplo cloruro de amonio, es incluido en los medios de reacción, se aumenta la selectividad en hexametilendiamina hasta en 10 a 12%. Correspondientemente, la operación de formación de amina del presente invento se lleva a cabo preferiblemente utilizando amoniaco en cantidades tales que se produzca una proporción molar de amoniaco a 1,6-dibromohexano dentro del margen de aproximadamente 60:1 a aproximadamente 140:1 y, además, en la presencia del sistema de amoniaco tal como cloruro de amonio. Tal como se observará a partir del gráfico, la utilización de proporciones molares de amoniaco a 1,6-dibromohexano del orden de 120:1 en la presencia de cloruro de amonio dá como resultado selectividades de hexametilendiamina del orden de 80% y superiores.

Aunque el presente invento ha sido descrito específicamente en conexión con la preparación de hexametilendiamina, se sobreentenderá que el procedimiento aquí descrito es aplicable generalmente a la preparación de alcohilen-diaminas a partir de un compuesto alílico de partida del tipo anteriormente definido. Por ejemplo, el presente invento es eminentemente apropiado de manera similar para la preparación de mezclas de alcohilen-diaminas



las cuales desde luego, se podrían lograr fácilmente empleando simplemente dos o más halogenuros alilicos diferentes como los reaccionantes de partida.

5 Cada una de las reacciones unitarias o individuales empleadas en el procedimiento del presente invento se puede llevar a cabo de manera continua. Por ejemplo, si se desea prescindir de la utilización de autoclaves equipados con medios de agitación mecánica, el invento se puede llevar a cabo ventajosamente de manera continua utilizando una pluralidad de reactores de tipo tubular; estos últimos pueden comprender tubos de reacción del tamaño requerido conectados en serie, a través de los cuales puede ser hecha circular la mezcla que comprende los reaccionantes, bajo las condiciones deseadas de temperatura, presión y tiempo de permanencia. A lo largo de toda la longitud de los tubos, se pueden disponer placas de orificios o deflectores a intervalos tales que se mantenga a la mezcla de reacción en un estado sustancialmente constante de circulación turbulenta. Sin embargo, el precedente procedimiento está dado sólo con fines de ilustración y se deberá sobreentender que se puede emplear ventajosamente cualquier número de recursos con el fin de lograr un trabajo continuo. Dichos procedimientos están bien establecidos en la técnica y no necesitan ser expuestos aquí con detalle.

25 De acuerdo con el presente invento, se prefiere llevar a cabo la operación de formación de amina utilizando amoníaco en fase líquida bajo presión superior a la atmosférica. Ya que el amoníaco es normalmente un gas, puede ser licuado y hecho reaccionar en el estado líquido por mantenimiento de una presión suficientemente alta en



el sistema. Esto se puede lograr fácilmente manteniendo
en la zona de reacción una presión de la atmósfera al me-
nos igual a las presiones de vapor combinadas de los cons-
tituyentes de la mezcla de reacción a las temperaturas de
5 trabajo empleadas. Es preferible en muchos casos que la
reacción de amonolisis se efectúe bajo condiciones tales
que permitan la existencia de sustancialmente sólo una fa-
se líquida en la zona de reacción. Cuando se desea traba-
jar de esta manera, los reaccionantes pueden ser obliga-
10 dos a entrar dentro de la zona de reacción por medio de
presión hidrostática hasta que cualquier fase gaseosa
allí existente sea convertida sustancialmente a la fase
líquida. Sin embargo, se sobreentenderá que la reacción
de amonolisis que utiliza amoniaco líquido anhidro se pue-
15 de llevar a cabo utilizando sólo presiones moderadamente
elevadas evitando de esta manera cualquier necesidad de
utilizar un equipo caro de alta presión.

Este invento ha sido descrito con respecto a
determinadas realizaciones preferidas del mismo, y resul-
20 tarán evidentes a los técnicos en la materia otras varia-
ciones, modificaciones y equivalentes que se han de sobre-
entender que entran dentro del alcance del presente inven-
to.

La presente solicitud que corresponde a la
25 presentada en los Estados Unidos de América, el 3 de Sep-
tiembre de 1.965, bajo el número 484.801, se acoge a los
beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-
piedad Industrial.



N O T A

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

5 1.- Un procedimiento para la preparación de alfa,omega-alcoholendiaminas que comprende las operaciones sucesivas de (1) pirolizar un halogenuro alilico a una temperatura de al menos 400°C durante un tiempo suficiente para efectuar una condensación sustancial del mismo, con lo cual dicho halogenuro alilico es convertido en su correspondiente derivado bialilico; (2) hidrohalogenar dicho derivado bialilico para obtener el correspondiente alfa,omega-dihaloalcano y (3) someter a dicho dihaloalcano a amonolisis, con lo que se obtiene el correspondiente
10 alfa,omega-diaminoalcano.
15

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en el cual la pirolisis de dicho halogenuro alilico se lleva a cabo en presencia de una olefina que contiene al menos un átomo de hidrógeno reemplazable.

20 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2 en el que dicha olefina está presente en cantidades suficientes para producir una proporción molar de olefina a halogenuro alilico que oscila entre aproximadamente 4:1 y aproximadamente 1:1 inclusive.

25 4.- Un procedimiento según la reivindicación

11 NO



3 en el cual dicha olefina es propileno.

5

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en que dicha pirolisis se efectúa durante un período que oscila entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 50 segundos.

5

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en el cual dicha pirolisis se efectúa a una temperatura dentro del margen de aproximadamente 450°C a aproximadamente 650°C.

10

7.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en el cual dicha hidrohlogenación se lleva a cabo poniendo en contacto dicho halogenuro de alfa,omega-alcadieno obtenido de la operación (1) con bromuro de hidrógeno en la presencia de luz ultravioleta.

15

8.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en el cual dicha hidrohlogenación se lleva a cabo poniendo en contacto dicho compuesto bialilico obtenido de la operación (1) con bromuro de hidrógeno en la presencia de un catalizador de peroxido o de hidroperoxido seleccionado entre el grupo que consiste en (1) peroxidos e hidropoxidos orgánicos e inorgánicos, y (2) sustancias que producen peroxidos e hidroperoxidos bajo las condiciones empleadas en la reacción de hidrohlogenación.

20

9.- Un procedimiento según la reivindicación 8 en el cual dicho catalizador peroxido y dicho derivado bialilico son mezclados previamente antes de introducir dicho bromuro de hidrógeno.

25

10.- Un procedimiento según la reivindicación 9 en el cual dicho catalizador peroxido y dicho derivado bialilico son mezclados previamente a una temperatura en-

30



7
tre 18°C y 35°C.

5 11.- Un procedimiento según la reivindicación 8 en el cual dicha hidrohalogenación se efectúa a una temperatura que oscila entre aproximadamente -80°C y aproximadamente 35°C a la presión atmosférica.

10 12.- Un procedimiento según la reivindicación 8 en el cual dicho bromuro de hidrógeno se utiliza en cantidades suficientes para producir una relación molar de bromuro de hidrógeno a compuesto bialílico dentro del margen de aproximadamente 1,3:1 a aproximadamente 4:1.

15 13.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en el cual dicha operación de amonólisis se efectúa poniendo en contacto dicho alfa,omega-dihaloalcano con amoniaco en la presencia de un halogenuro de amonio a una temperatura dentro del margen de aproximadamente 16°C a aproximadamente 150°C.

20 14.- Un procedimiento según la reivindicación 13 en el cual dicho amoniaco es introducido en forma anhidra.

25 15.- Un procedimiento según la reivindicación 13 en el cual la presión que existe en la zona de reacción es suficiente para mantener a todos los ingredientes sustancialmente en la fase líquida.

30 16.- Un procedimiento según la reivindicación 13 en el cual dicho halogenuro de amonio está presente en cantidades suficientes para producir una relación molar de halogenuro de amonio a alfa,omega-dihaloalcano hasta de aproximadamente 20:1.

35 17.- Un procedimiento según la reivindicación 13 en el cual dicho amoniaco está presente en cantidades



7
suficientes para producir una relación molar de amoniaco a alfa,omega-dihaloalcano dentro del margen de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 140:1 inclusive.

5 18.- Un procedimiento según la reivindicación 13 en el cual dicho amoniaco es introducido en forma de una solución acuosa.

10 19.- Un procedimiento para la preparación de hexametilendiamina que comprende las operaciones sucesivas de (1) calentar cloruro de alilo a una temperatura dentro del margen entre aproximadamente 450°C y aproximadamente 650°C durante un período que oscila entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 50 segundos en la presencia de una olefina que contiene al menos un átomo de hidrógeno reemplazable con lo cual dicho cloruro de alilo
15 es convertido en 1,5-hexadieno; (2) tratar dicho 1,5-hexadieno con bromuro de hidrógeno, en la presencia de un catalizador que suministra radicales libres seleccionado entre el grupo que consiste en peróxidos e hidroperóxidos a una temperatura dentro del margen desde aproximadamente
20 -80°C a aproximadamente 350°C con lo cual dicho 1,5-hexadieno es convertido en 1,6-dibromohexano y (3) tratar dicho 1,6-dibromohexano con amoniaco anhidro en la presencia de un halogenuro de amonio a una temperatura que oscila entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 150°C.

25 20.- Un procedimiento según la reivindicación 19 en el cual dicha olefina utilizada en la operación (1) es propileno.

30 21.- Un procedimiento según la reivindicación 20 en el cual dicho propileno está presente en cantidades suficientes para producir una proporción molar de propile



no a cloruro de alilo dentro del margen de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 12:1 inclusive.

5 22.- Un procedimiento según la reivindicación 20 en el cual la operación (2) se lleva a cabo tratando dicho 1,5-hexadieno con dicho catalizador que suministra radicales libres a una temperatura desde aproximadamente 18°C a aproximadamente 35°C antes de introducir dicho bromuro de hidrógeno.

10 23.- Un procedimiento según la reivindicación 22 en el cual dicho catalizador que suministra radicales libres está seleccionado entre el grupo que consiste en sustancias que producen peroxidos o hidroperoxidos bajo las condiciones de reacción empleadas.

15 24.- Un procedimiento según la reivindicación 23 en el cual dicho catalizador es oxígeno molecular.

25 25.- Un procedimiento según la reivindicación 23 en el cual dicho catalizador es aire.

20 26.- Un procedimiento según la reivindicación 22 en el cual dicho catalizador que suministra radicales libres y dicho 1,5-hexadieno son mezclados previamente a una temperatura de aproximadamente 26°C.

25 27.- Un procedimiento según la reivindicación 26 en el cual dicho catalizador que suministra radicales libres es oxígeno.

30 28.- Un procedimiento según la reivindicación 26 en el cual dicho catalizador que suministra radicales libres es aire.

 29.- Un procedimiento según la reivindicación 27 en el cual la reacción del bromuro de hidrógeno con la mezcla de 1,5-hexadieno oxigenada se efectúa de aproxima-



damente -78°C a aproximadamente 26°C.

5

30.- Un procedimiento según la reivindicación 27 en el cual la reacción del bromuro de hidrógeno con la mezcla de 1,5-hexadieno aireada se efectúa de aproximadamente -78°C a aproximadamente 26°C.

10

31.- Un procedimiento según la reivindicación 19 en el cual dicho amoniaco anhidro está presente en cantidades suficientes para producir una relación molar de amoniaco a 1,6-dibromohexano dentro del margen de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 140:1 inclusive.

15

32.- Un procedimiento según la reivindicación 19 en el cual dicho halogenuro de amonio está presente en cantidades suficientes para producir una proporción molar de halogenuro de amonio a 1,6-dibromohexano de hasta aproximadamente 20:1.

20

33.- Un procedimiento según la reivindicación 19 en el cual dicho halogenuro de amonio es cloruro de amonio.

34.- Un procedimiento para la preparación de alfa, omega-alcoholendiaminas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

25

Esta Memoria consta de cuarenta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

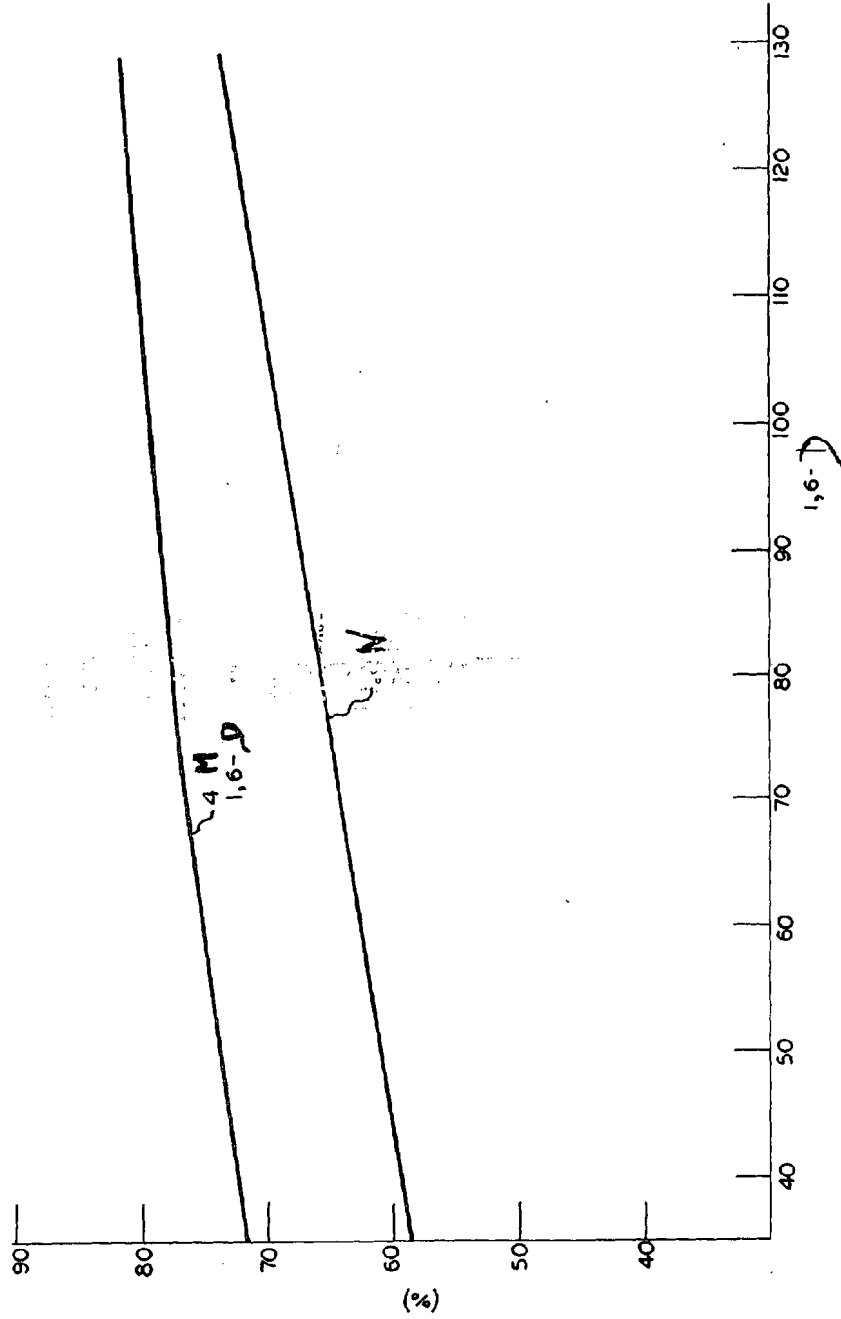
Madrid,

11 NOV. 1965

P. A.

Alberto de Elzaburu
Alberto de Elzaburu
Por Poderes

EL PASO NATURAL GAS PRODUCTS COMPANY I/I



Handwritten signature or initials in the bottom right corner of the page.