

348162

P.- 36.983
B.A. 56342/66

20 FEB 1966

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por VEINTIUNOS años

a nombre de BP CHEMICALS (U.K.) LIMITED

entidad / de nacionalidad británica

con domicilio en Britannic House, Moor Lane, Londres, Inglaterra,

por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE
1,1'-PEROXIDICICLOHEXILAMINA "
(Clase Internacional C07c)



La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de 1,1'-peroxidociclohexilamina.

La 1,1'-peroxidociclohexilamina, denominada aquí después peroxiamina (I) y los procedimientos para su fabricación se describen en la solicitud británica 31380/66. Esta solicitud describe un procedimiento para hacer peroxiamina (I) mediante la reacción entre peróxido de 1,1'-dihidroxidiciclohexilo, denominado aquí después peróxido (II), o sustancias que en las condiciones de la reacción produzcan peróxido (II), con amoníaco. La peroxiamina (I) se puede preparar mediante la reacción entre el peróxido de hidrógeno, ciclohexanona y amoníaco.

Se ha encontrado que la velocidad de reacción y el rendimiento en peroxiamina (I) basado en peróxido, se pueden aumentar si se añaden ciertas sustancias, que pueden llamarse aceleradoras, a las mezclas de reacción en las que el amoníaco reacciona con peróxido (II) o con sustancias que en las condiciones de la reacción produzcan peróxido (II).

De acuerdo con la presente invención un procedimiento para fabricar 1,1'-peroxidociclohexilamina consiste en poner peróxido de 1,1'-dihidroxidiciclohexilo o sustancias que produzcan peróxido de 1,1'-dihidroxidiciclohexilo en las condiciones de la reacción, en contacto con amoníaco y metales alcalinos, metales alcalino térreos o amoníaco o sales amónicas alcoholadas de un ácido orgánico.

El peróxido (II) y los procedimientos para su obtención se describen en la literatura, por ejemplo el



artículo de J.A.C.S. vol 61, pag. 2430, de N.A. Milas y colaboradores. Ejemplos de sustancias capaces de producir peróxido (II) en las condiciones de la reacción son las mezclas de peróxido de hidrógeno y ciclohexanona.

5 Ejemplos de formas adecuadas del peróxido de hidrógeno son las soluciones acuosas, que pueden variar de concentración entre amplios límites y ejemplos de concentraciones adecuadas son las comprendidas entre 20 - 40% en peso de peróxido de hidrógeno, por ejemplo las soluciones que
10 contienen alrededor del 30% de peróxido de hidrógeno en peso. No obstante, se pueden utilizar soluciones de peróxido de hidrógeno que contengan tan solo un 2% en peso de peróxido de hidrógeno.

15 Al emplear mezclas de peróxido de hidrógeno y ciclohexanona, se deben añadir a la mezcla la reacción estabilizadores del peróxido de hidrógeno por ejemplo la sal sódica del tetraacetato de etilendiamina (EDTA).

El amoniaco que se pone en contacto con el peróxido (II) o con sustancias que produzcan peróxido (II)
20 en las condiciones de reacción se puede introducir en la reacción en fase gaseosa o en fase líquida por ejemplo en forma de solución acuosa. Cuando se utilizan soluciones de amoniaco, la concentración no es muy crítica y un ejemplo de solución que se puede utilizar es la que se ofrece en
25 el comercio con una densidad relativa de 0,880. Es preferible utilizar un ligero exceso de amoniaco, es decir una relación molar de amoniaco a peróxido (II) ligeramente mayor que 1:1.

30 El peróxido (II) es insoluble en la mayoría de los disolventes comunes y por eso no es usualmente posible hacerlo reaccionar en solución con amoniaco. Sin em-

20



bargo, el peróxido (II) puede estar convenientemente en un medio líquido cuando se pone en contacto con amoniaco, y puede ser conveniente agitar el peróxido sólido (II) en el medio de reacción para formar una suspensión. El medio líquido puede ser el agua.

5

Cuando las sustancias que dan peróxido (II) en las condiciones de la reacción se ponen en contacto con amoniaco puede ser deseable añadir a la mezcla de reacción un disolvente para una o más de las sustancias que producen peróxido (II) en las condiciones de reacción.

10

Cuando se utilizan mezclas de ciclohexanona y peróxido de hidrógeno acuoso puede ser conveniente añadir a la mezcla un disolvente por la ciclohexanona cuyo disolvente sea mixcible, con preferencia totalmente, con el agua, con el fin de disolver la ciclohexanona. Ejemplos de disolventes que se pueden utilizar para disolver la ciclohexanona son los alcoholes alifáticos inferiores, por ejemplo metanol, etanol. El empleo de disolventes no es sin embargo fundamental, y la reacción se puede llevar a cabo utilizando o el peróxido (II) o mezclas de ciclohexanona y peróxido de hidrógeno como productos de partida sin añadir ningún disolvente a la mezcla de reacción. Se prefiere evitar la presencia de cantidades muy grandes de agua en la mezcla de reacción pero es deseable la presencia de algo de agua.

15

20

25

Se pueden utilizar sales de cualquiera de los metales alcalinos o alcalino térreos, por ejemplo, sales de sodio y magnesio, y también de amonio o de alcohol amonio. Un ejemplo de sal adecuada de alcohol amonio es la sal de metil amonio. Ejemplos de ácidos orgánicos adecua-

30



dos son los ácidos carboxílicos alifáticos en particular los ácidos carboxílicos inferiores que tienen de 1 a 3 átomos de carbono en la molécula, por ejemplo el ácido acético. La concentración de las sales en la mezcla de reacción puede variar en un intervalo moderadamente amplio, por ejemplo de 1 a 20 % en peso, y en particular de 1 a 10% en peso.

La reacción del peróxido (II), o de las sustancias que dan el peróxido (II) en las condiciones de reacción, con amoniaco se puede efectuar en un intervalo moderadamente amplio de temperaturas. El uso de altas temperaturas es preferiblemente evitado porque puede conducir a la descomposición de los compuestos de peróxido, mientras que a bajas temperaturas la reacción es excesivamente lenta.

Ejemplos de temperaturas adecuadas a las que el peróxido (II), o las sustancias que dan el peróxido (II) en las condiciones de reacción, puede hacerse reaccionar con amoniaco son entre 0º y 50º C. Cuando se usa peróxido (II) previamente obtenido, en vez de sustancias que dan peróxido (II) en las condiciones de la reacción, las temperaturas preferidas están en el intervalo de 25º a 45º C.

Se ha encontrado que la reacción de la ciclohexanona y el peróxido de hidrógeno con amoniaco a temperaturas comprendidas entre 25º y 45º C. proporciona rendimientos menores de peroxiamina (I) en comparación con los que se obtienen al hacer reaccionar por completo ciclohexanona, peróxido de hidrógeno y amoniaco a temperaturas más bajas. Sin embargo el uso de temperaturas muy inferiores a 25º C. conduce a un inconveniente aumento del tiempo de reacción.



Estas desventajas están resueltas mediante un método incor-
porado en la presente invención en el cual ciclohexanona y
peróxido de hidrógeno se ponen en contacto a temperaturas
inferiores a 25°C, por ejemplo a temperaturas en el inter-
5 valo de 20°C a 0°C. para obtener peróxido (II) y el peróxido
do (II) se pone después en contacto con amoniaco a una tem-
peratura entre 25°C y 45°C para obtener peroxiamina (I). El
peróxido (II) se separará generalmente de la mezcla de reac-
ción como un sólido que usualmente se convertirá en un
10 aceite al reaccionar con amoniaco. El amoniaco puede es-
tar presente durante la reacción de la ciclohexanona y el
peróxido de hidrógeno por debajo de 25°C para obtener peró-
xido (II), y si la mezcla de reacción que contiene amonia-
co se deja permanecer a temperaturas inferiores a 25°C el
15 peróxido (II) se convertirá eventualmente en peroxiamina
(I).

Sin embargo mediante la reacción de ciclo-
hexanona y peróxido de hidrógeno a temperaturas inferiores
a 25°C y haciendo reaccionar después el peróxido (II) pro-
20 ducido con amoniaco a temperaturas entre 25°C y 45°C la pe-
roxiamina (I) se produce mucho más rápidamente que a tempe-
raturas mas bajas sin la disminución en rendimiento que re-
sulta al hacer reaccionar ciclohexanona, peróxido de hidró-
geno y amoniaco en un solo paso a 25°C - 45°C.

25 El tiempo de reacción dependerá de las tem-
peraturas utilizadas, siendo mayor a menores temperaturas.
A temperaturas entre 30 - 50°C se obtienen rendimientos su-
ficientemente altos después de unas 2 horas.

30 La 1,1'-peroxidiciclohexilamina se puede re-
cuperar de cualquier manera conveniente. La 1,1'-peroxidi-

20



ciclohexilamina, particularmente cuando hay presente ciclohexanona, es decir ciclohexanona sin reaccionar (cuando ésta se usa como reaccionante), se puede separar como un aceite, que contendrá ciclohexanona si la hay. Cuando se forma éste aceite se puede separar fácilmente de la mezcla de reacción mediante cualquiera de los métodos utilizados para separar fases líquidas entre sí. El aceite frecuentemente cristaliza si se deja reposar la mezcla de reacción, pero generalmente es más conveniente separar el aceite de la mezcla de reacción que dejar cristalizar la 1,1'-peroxididiciclohexilamina y después intentar separar el sólido de la mezcla de reacción.

Cualquiera que sea la forma en que la 1,1'-peroxididiciclohexilamina se separa de la mezcla de reacción, sea como un aceite o como un sólido, se puede frecuentemente utilizar, por ejemplo, para una posterior reacción, sin ninguna purificación adicional. Si se desea una ulterior purificación se puede hacer por cualquier método conveniente. Así el producto bruto de 1,1'-peroxididiciclohexilamina se puede extraer con un disolvente orgánico adecuado tal como los disolventes inmiscibles con agua, por ejemplo, éter cloroformo, gasolina y separar por destilación el disolvente, obteniendo un residuo que puede ser destilado a presión reducida para obtener una fracción de 1,1'-peroxididiciclohexilamina o se puede cristalizar el residuo.

EJEMPLO I

Se realizaron una serie de ensayos en los que ciclohexanona, solución de amoníaco 0'880 (una solución acuosa de amoníaco que tenía una densidad de 0'880 gramos por cm^3), metanol y etilendiamino tetraacetato sódico fue-



ron vigorosamente agitados juntos y se añadió gradualmen-
te peróxido de hidrógeno de 28% en peso manteniendo la
temperatura por debajo de 10°C. El peróxido de 1,1'-dihidroxidiciclohexilo se separó como un sólido después de
5 ½ hora. Se añadió después una sal de un ácido orgánico,
se subió la temperatura a 40°C y se pasó gas amoníaco por
la solución. Después de 2 horas se determinó el rendimiento
to de peroxiamina (I) mediante la extracción del producto
crudo con éter de petróleo seguida de la eliminación del
10 éter y el análisis de los cristales obtenidos. Las cantidades
de ciclohexanona, peróxido de hidrógeno, solución de
amoníaco, metanol y EDTA utilizadas junto con la cantidad
de sal orgánica añadida y el rendimiento en peroxiamina
(I) basado en ciclohexanona se recogen en la Tabla I, ex-
15 perimentos 2 a 8.

EJEMPLO 2

En un ejemplo comparativo no de acuerdo con
esta invención, se repitió el procedimiento del ejemplo 1
sin la adición de una sal de ácido orgánico. Los materia-
20 les utilizados y los resultados obtenidos se presentan en
la Tabla 1, experimento 1.

Reaccionantes, disolventes, etc.		ácido estileno- diamino-tetra- acético (g.)	meta- nol (ml.)	solución de amoníaco (ml.)	peróxido de hidrógeno 28% (ml.)	ciclohexanona (g.)	Experimento No	acelerador	rendimiento de 1,1'-peróxido- ciclohexilamina en porcentaje del rendimiento teórico basa- do en ciclohexanona
1	342,8	214,4	280	180	180	4,0	ninguno	58,9%	
2	372,0	230,5	280	180	180	4,0	acetato sódico, 20,1 g.	73,0%	
3	373,0	231,5	280	180	180	4,0	acetato amónico, 40,2 g.	81,0%	
4	371,0	230,0	280	180	180	4,0	acetato magnésico 40,0 g.	87,5%	
5	243	140	175	250	250	2,5	formiato sódico, 25 g.	66,8	
6	267	151	188	200	200	2,7	propionato sódico, 27 g.	60,8	
7	253	145	181	250	250	2,6	propionato amónico, 26 g.	63,0	
8	270	150	187	250	250	2,5	ninguno	53,6	



EJEMPLO 3

Se realizaron dos ensayos en los que ciclohexanona, solución de amoníaco 0'880 y la sal sódica del ácido etilendiamino tetra-acético fueron vigorosamente agitados juntos, en un ensayo también se añadió metanol pero no en el otro. Se añadió gradualmente una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que tenía una concentración de 28% en peso mientras la temperatura se mantuvo por debajo de 10°C. El peróxido de 1,1'-dihidrodiciclohexilo se separó como un sólido al cabo de media hora. Se añadió entonces acetato amónico y se subió la temperatura a 40°C y se pasó gas amoníaco por la solución. Después de dos horas se determinó el rendimiento de peroxiamina (I) como en el ejemplo I. Las cantidades de materiales utilizados y los resultados obtenidos se indican en la Tabla 2.

EJEMPLO 4

En un ejemplo comparativo, no realizado de acuerdo con la invención, se repitieron los dos ensayos del Ejemplo 3, pero sin añadir acetato amónico. En la Tabla 2 se indican los materiales usados y los resultados obtenidos.



20

T A B L A 2

Experi- mento No.	Reaccionantes, disolventes, etc.				Acelerador	Rendimiento de 1,1'-peroxidi- ciclohexilamina en porcentaje del rendimiento teórico basa- do en ciclohexanona
	ciclohe- xanona (g.)	peróxido de hidrógeno 28% (ml.)	solución de meta- amoníaco 0.880 (ml.)	sal sódica del ácido etilen- diamino-tetra- acético (g)		
5	450	279	350	225	5	ninguno 73,1
6	450	279	350	ninguno	5	ninguno 75,4
7	450	279	350	225	5	acetato amoni- co 48,5 g. 87,8
8	450	279	350	ninguno	5	acetato amoni- co 48,5 g. 80,3



Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 16 de Diciembre de 1966, bajo el nº 56342/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

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

10

1.- Un procedimiento para la producción de 1,1'-peroxidiciclohexilamina que consiste en poner peróxido de 1,1'-dihydroxidiciclohexilo, o sustancias que formen peróxido de 1,1'-dihydroxidiciclohexilo en las condiciones de la reacción, en contacto con amoníaco y una sal de un metal alcalino, alcalino térreo, de amonio o de alcohol amonio de un ácido orgánico.

15

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las sustancias para formar el peróxido de 1,1'-dihydroxidiciclohexilo son la ciclohexanona y el peróxido de hidrógeno.

20

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el peróxido de hidrógeno que se usa en la reacción está en forma de solución acuosa.

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la concentración de peróxido



de hidrógeno en la solución acuosa está en el intervalo del 20 al 40% en peso.

5 5.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que el peróxido de 1,1'-dihidroxiciclohexilo, o sustancias que formen peróxido de 1,1'-dihidroxiciclohexilo en las condiciones de la reacción, están en un medio líquido cuando se ponen en contacto con amoníaco.

10 6.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que el peróxido de 1,1'-dihidroxiciclohexilo o sustancias que formen peróxido de 1,1'-dihidroxiciclohexilo en las condiciones de la reacción se ponen en contacto con amoníaco a temperaturas comprendidas entre 0°C y 50°C.

15 7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el peróxido de 1,1'-dihidroxiciclohexilo se pone en contacto con amoníaco a temperaturas comprendidas entre 25°C y 45°C.

20 8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el peróxido de 1,1'-dihidroxiciclohexilo se obtiene poniendo en contacto ciclohexanona y peróxido de hidrógeno a temperaturas inferiores a 25°C.

25 9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la ciclohexanona y el peróxido de hidrógeno se ponen en contacto a temperaturas comprendidas entre 0°C y 20°C.

30 10.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal de metal alcalino de un ácido orgánico es una sal de

20



sodio.

5

11.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la sal de metal alcalino térreo de un ácido orgánico es una sal de magnesio.

12.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la sal de alcohol-amonio es una sal de metil-amonio.

10

13.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal es una sal de un ácido carboxílico alifático.

14.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el ácido carboxílico alifático tiene de 1 a 3 átomos de carbono en la molécula.

15

15.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el ácido carboxílico es el ácido acético.

20

16.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de sales en la mezcla de reacción está entre 1 a 20% en peso.

17.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la concentración de sales está entre 1 a 10%.

25

18.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION



DE 1,1'-PEROXIDICICLOHEXILAMINA.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de quince hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid,

P. A.

Alberto J. Elizalde
P. A.