

348745

28



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INTRODUCCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

Domicilio: Wilmington, Delaware 19898, EE. UU.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION  
DE 4,4'-METILENDI(CICLOHEXILAMINA)".

-----

IG.



1 Este invento se refiere a la preparación de  
4,4'-metilendi(ciclohexilamina) y más particularmen-  
te a la preparación de una composición de isómeros de  
4,4'-metilendi(ciclohexilamina) de unas proporciones  
5 particulares preferidas por isomerización de una mez-  
cla de isómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) de  
unas proporciones no preferidas o por hidrogenación  
de p,p'-metilendianilina, en presencia de un cataliza-  
dor de rutenio moderado con un álcali o un cataliza-  
10 dor de rutenio con soporte de carbonato cálcico o de  
un óxido de las tierras raras.

La 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), también co-  
nocida por bis(4-aminociclohexil)metano y di(p-amino-  
ciclohexil)metano y a la que de aquí en adelante deno-  
minaremos PACM, existe en cualquiera de tres formas  
15 estereoisómeras, normalmente denominadas estereoisóme-  
ro trans,trans, estereoisómero cis,trans y estereoisó-  
mero cis,cis. El PACM puede obtenerse compuesto por  
uno de estos estereoisómeros o compuesto por una mez-  
20 ola de dos cualquiera o los tres estereoisómeros.

El PACM puede ser empleado, por ejemplo, en la  
preparación de poliamidas por reacción con un ácido  
como el sebácico. La composición estereoisomérica del  
PACM utilizado determinará algunas de las propiedades  
25 de la poliamida formada. Para obtener una poliamida



28

1 con las propiedades derivadas del estereoisómero  
trans,trans de PACM es necesario disponer como ma-  
terial de partida de un PACM con elevado contenido  
en estereoisómero trans,trans.

5 Las limitaciones más importantes de los pro-  
cedimientos anteriores para la preparación de PACM  
han sido su incapacidad para producir un PACM rico  
en estereoisómero trans,trans con buenos rendimien-  
tos y la excesiva longitud del periodo de tiempo de  
10 exposición de la sustancia reaccionante y del produc-  
to a la acción del catalizador, en las condiciones  
de reacción. Los largos periodos de reacción suelen  
intensificar los problemas de descomposición, de for-  
mación de alquitrán y subproductos y de condensación  
indeseable. Además, la vida del catalizador, que es  
15 limitada en las condiciones más idóneas, queda nota-  
blemente reducida en estas prolongadas reacciones.

Además, se conocen pocos métodos satisfactorios  
para poder convertir uno de los estereoisómeros en  
20 otro o para poder convertir una mezcla de estereoisó-  
mero de PACM en otra mezcla con unas proporciones más  
adecuadas de los mismos.

Hemos descubierto un procedimiento que produce  
una hidrogenación prácticamente completa de la p,p'-  
25 metilendianilina, con excelentes rendimientos de PACM



1 a la concentración de equilibrio o próxima a élla de  
los estereoisómeros, en tiempos sorprendentemente  
cortos. El procedimiento está caracterizado por la  
formación de una cantidad pequeña o prácticamente nu  
5 la de alquitranes, productos de descomposición o pro  
ductos de condensación. El proceso puede llevarse a  
cabo repetidas veces, o continuamente durante perio  
dos prolongados, con excelentes rendimientos del pro  
ducto deseado sin regeneración del catalizador. Ade  
10 más, es posible tomar un solo estereoisómero de los  
tres que constituyen el PACM, o una mezcla de dos  
cualquiera o de los tres estereoisómeros, caracteri  
zada porque dichos estereoisómeros o mezclas de los  
mismos se encuentran a una concentración distinta a  
15 la concentración o proporción de equilibrio del es  
tereoisómero o estereoisómeros y, sometiendo este  
PACM a las condiciones de nuestro procedimiento, ajus  
tar el estereoisómero o mezcla de estereoisómeros a  
una concentración o proporciones más próximas a la  
20 concentración o proporciones de equilibrio y, en una  
realización preferida a la concentración o proporcio  
nes de equilibrio.

25 De acuerdo con el procedimiento de nuestro in  
vento, la p,p'-metilendianilina, denominada de aquí  
en adelante MDA, se hidrogena a temperaturas y presio



1 nes elevadas sobre un catalizador de rutenio moderado  
con álcali con soporte de alúmina, kieselguhr o sulfa  
to bórico o sobre un catalizador de rutenio con sopor  
5 te de carbonato cálcico o un óxido de las tierras ra-  
ras y optativamente la hidrogenación se lleva a cabo  
en presencia de un disolvente adecuado. Otra posibili  
dad es someter a las mismas condiciones de hidrogena-  
ción una mezcla completamente hidrogenada de estereo-  
isómeros de PACM con unas proporciones diferentes de  
10 las de equilibrio.

Es sorprendente el hecho de que mediante este  
procedimiento la reacción de hidrogenación puede lle-  
varse a cabo en el tiempo notablemente corto de menos  
de 30 minutos e incluso en un tiempo tan corto como  
15 1 minuto aproximadamente. Se obtienen rendimientos  
comprendidos entre el 94 y el 98 % y mayores de una  
mezcla de isómeros de PACM que se aproxima a la concen  
tración de equilibrio de los isómeros y asimismo se ob  
tiene rápidamente una saturación prácticamente comple-  
20 ta, superior al 99 %. Análogamente, el proceso de iso-  
merización puede llevarse a cabo en tiempos sorprenden  
tamente cortos de menos de 1 hora. Todavía es más sor-  
prendente el hecho de que estos procesos pueden reali-  
zarse sobre el mismo catalizador para obtener el produc  
25 to PACM deseado en cantidades que llegan a ser de 1000



1 libras o kilos de producto por cada libra o kilo de  
catalizador, sin regeneración de este último.

5 Debe entenderse que las expresiones "concentración de equilibrio" y "proporciones de equilibrio" son utilizadas aquí en su sentido habitual para significar las proporciones relativas de los componentes estereoisoméricos de PACM en cualquier composición de PACM dada, en la que el componente o componentes estereoisoméricos se encuentran presentes en un estado de mayor estabilidad del estereoisómero y de energía libre mínima. Para los tres estereoisómeros de PACM, la concentración de equilibrio, que puede ser determinada analíticamente, es la que contiene las siguientes proporciones en peso aproximadamente: 54,5 % de estereoisómero trans,trans, 38,5 % de cis,trans y 7 % de cis,cis.

10 También debe entenderse que este invento hace posible no solo hidrogenar MDA a PACM con la concentración de estereoisómeros deseada, sino también tomar una mezcla corriente de, por ejemplo, 37 % en peso de estereoisómero trans,trans, 55 % en peso de cis,trans y 8 % en peso de cis,cis de PACM y convertir fácilmente esta mezcla en, por ejemplo, otra mezcla del 53 % de estereoisómero trans,trans, 40 % de cis,trans y 7 % de cis,cis. En sentido contrario a par



1           tir de la concentración de equilibrio, es igualmente  
sencillo, de acuerdo con este invento, tomar una mez  
5           cla de estereoisómeros que contenga, por ejemplo al-  
rededor de 70 % en peso de estereoisómero de PACM  
trans,trans, 25 % de cis,trans y el 5 % restante de  
15           cis,cis y convertir esta mezcla mediante el procedi-  
miento del presente invento en otra mezcla que conten  
ga estos tres estereoisómeros, respectivamente, en  
las proporciones de 54:40:6 aproximadamente.

10           El MDA utilizado en el proceso de hidrogenación  
puede prepararse por los procedimientos habituales o  
conseguirse de fuentes comerciales y puede contener  
hasta cierto porcentaje de impurezas, de las cuales  
la principal es la o,p'-metilendianilina.

15           El estereoisómero o mezcla de estereoisómeros  
de PACM utilizado en el proceso de isomerización pue-  
de prepararse análogamente por los métodos habituales  
o conseguirse de fuentes comerciales. Normalmente  
cualquier PACM estará constituido por una mezcla de  
20           estereoisómeros que no contiene las proporciones de  
equilibrio. El PACM de partida también puede contener  
hasta el 20 % o más de 2,4'-metilendi(ciclohexilami-  
na), conocida para mayor sencillez por 2,4'-PACM.

25           Los procesos pueden llevarse a cabo a tempera-  
turas comprendidas entre 150°C y 300°C aproximadamen-



1 te; no obstante, un intervalo de temperaturas preferido es el comprendido entre unos 180 y 275°C, siendo el intervalo más preferido el de 200 a 245°C.

5 Los procesos se realizan a una presión parcial de hidrógeno superior a unas 500 libras por pulgada cuadrada (35,1 kg/cm<sup>2</sup>) y generalmente entre unas 2000 y 5500 libras/pulgada<sup>2</sup> (140,6 y 386,7 kg/cm<sup>2</sup>). Si se desea pueden emplearse presiones parciales de hidrógeno más altas, pero se derivan pocas ventajas  
10 prácticas de este hecho. La presión total aplicada durante los procesos será generalmente superior a 500 libras/pulgada<sup>2</sup> (35,1 kg/cm<sup>2</sup>) y pueden ser de hasta 15.000 libras/pulgada<sup>2</sup> (1051,6 kg/cm<sup>2</sup>), que es el límite práctico superior por razones de costes de  
15 equipo y operación.

La cantidad de catalizador de rutenio empleada será por lo menos del 0,001 % en peso del material de partida utilizado, calculada como rutenio metálico. El catalizador puede encontrarse presente en cantidades de hasta el 10 % o más, pero se obtienen pocas ventajas prácticas con el uso de estas cantidades.  
20 Preferiblemente, entre el 0,01 y el 1,0 % en peso, aproximadamente, de catalizador calculado como rutenio metálico producirá las reacciones deseadas a un  
25 coste razonable.



1            El catalizador empleado debe ser rutenio moderado  
con álcali con soporte de alúmina, sulfato bórico kie-  
selguhr o rutenio soportado sobre un vehículo seleccio-  
5            nado entre el grupo formado por carbonato cálcico y los  
óxidos simples o mixtos de los metales de las tierras ra-  
ras tales como lantano, cerio, praseodimio, neodimio,  
prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio,  
holmio, itrio, erbio, tulio, iterbio y lutecio. Estos  
10            óxidos contienen normalmente algunos de los correspon-  
dientes carbonatos de las tierras raras.

             Estos catalizadores diluidos pueden prepararse,  
por ejemplo, suspendiendo el soporte en una solución  
acuosa de cloruro de rutenio, precipitando el rutenio  
con bicarbonato amónico acuoso, digiriendo a 60-90°C,  
15            filtrando, lavando, secando y activando por medios bien  
conocidos en la técnica. Los expertos tendrán evidencia  
de otros medios para la preparación de los catalizadores.  
Los métodos de preparación de catalizadores diluidos so-  
bre óxidos sencillos o mixtos de las tierras raras están  
20            explicados con todo detalle en la solicitud de patente  
estadounidense nº 516.106, presentada el 23 de Diciembre  
de 1965.

             La moderación con álcalis de los catalizadores de  
rutenio con soporte de alúmina, sulfato bórico o hiesel-  
25            guhr consiste en asociar con el catalizador un compuesto



1           básico de metal alcalino. Los compuestos básicos de me-  
tales alcalinos preferidos son los hidróxidos, carbona-  
tos bicarbonatos, metóxidos, etóxidos, propóxidos, terco-  
butóxidos y otros alcóxidos de sodio y potasio, la soda-  
5           mida y el metóxido de litio. La moderación con álcalis  
puede realizarse depositando un compuesto de rutenio so-  
bre un soporte partiendo de una solución acuosa de bicar-  
bonato sódico o potásico, como se describe en nuestra so-  
licitud de patente estadounidense copendiente nº 516.094  
10           presentada el 23 de Diciembre de 1965 o tratando un cata-  
lizador de rutenio con soporte, antes de la reducción,  
con hidróxido sódico o potásico diluido, como se descri-  
be en nuestra solicitud de patente estadounidense copen-  
diente nº 516.109, presentada el 23 de Diciembre de 1965,  
15           o bien tratando un catalizador de rutenio con soporte,  
después de la reducción, por ejemplo mediante tratamien-  
to in situ del catalizador con metóxido de sodio, pota-  
sio o litio durante una reacción de hidrogenación, como  
se describe en nuestra solicitud de patente estadouni-  
20           dense copendiente nº 516.084, presentada el 23 de Diciem-  
bre de 1965.

          El grado de moderación con álcali puede ser determi-  
nado por análisis del catalizador tratado para estable-  
cer el contenido en metal alcalino, utilizando métodos  
25           analíticos convencionales como espectrofotometría de



1 absorción atómica. Así, por ejemplo, si un catalizador  
da un 5 % en peso de sodio, se considera que está mode-  
rado con álcali en un grado del 5 %. El grado de mode-  
ración con álcali puede variar entre 0,1 % y 15 %, de-  
5 pendiendo hasta cierto punto del soporte. Un soporte  
de alúmina, por ejemplo se asociará en un grado mayor  
con un compuesto básico de metal alcalino que un sopor-  
te de sulfato bórico. Se prefiere que el grado de mode-  
ración con álcali esté comprendido entre 0,5 y 10 %.

10 Optativamente, el catalizador con soporte de car-  
bonato cálcico o de óxido de las tierras raras puede  
ser tratado también, in situ o antes de la reacción,  
con un compuesto básico de metal alcalino, como el car-  
bonato, bicarbonato e hidróxido de sodio y los alcóxi-  
15 dos de sodio y potasio, sodamida y similares.

En el proceso de isomerización de este invento pue-  
de emplearse como aditivo el amoníaco, en cantidades  
comprendidas entre 1 y 500 % en peso, aproximadamente,  
sobre el peso de PACM y parece que no existe límite su-  
20 perior para la cantidad de amoníaco que puede encontrar-  
se presente sin ejercer efectos perjudiciales sobre el  
proceso. Pueden emplearse cantidades del orden de 10 a  
100 ó 200 partes en peso por cada parte en peso de PACM  
e incluso más. No obstante, como la presencia de amo-  
25 niaco no produce ningún beneficio observable al proceso,



1 su uso se considera optativo.

Si se desea, también puede emplearse en el proceso de hidrogenación del 1 al 100 % en peso, aproximadamente, de amoniaco sobre el peso de MDA. No obstante, como  
5 la presencia de amoniaco no es crítica para el funcionamiento del proceso, su uso se considera optativo.

Los disolventes que pueden emplearse optativamente, de acuerdo con este invento, son generalmente agua y disolventes orgánicos inertes líquidos, es decir, los que  
10 no son sometidos a hidrogenación en las condiciones de este proceso.

Son representativos de los disolventes adecuados los hidrocarburos alifáticos y alicíclicos saturados como el n-hexano y el ciclohexano; los alcoholes saturados  
15 como el alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico y n-butanol y, preferiblemente, los éteres hidrocarbonados alifáticos y alicíclicos, como éter n-propílico, éter n-butílico, éter etílico, éter isopropílico, éter isobutílico, los éteres amílicos, tetrahidrofurano, dioxolano, dioxano, éter dicitclohexílico y otros.  
20

El disolvente, caso de ser empleado, se utilizará generalmente en cantidades comprendidas aproximadamente entre 0,2 y 100 partes en peso por cada parte de MDA o PACM de partida. Es sorprendente el hecho de que, al pa-  
25 recer, no existe límite superior para la cantidad de di-



1        solvente que puede encontrarse presente sin efectos per-  
judiciales sobre el rendimiento. No obstante, como la  
presencia de disolvente no es un factor crítico para el  
funcionamiento del proceso, su uso se considera optati-  
5        vo.

      Como se ha discutido aquí, los procedimientos de  
este invento se han dirigido principalmente hacia las  
operaciones discontinuas. No obstante, los expertos en  
la técnica entenderán que los procedimientos pueden lle-  
10        varse a cabo en forma continua. Las variables y factores  
implicados en los procesos discontinuos pueden ser con-  
vertidos, mediante cálculos de rutina, en procesos con-  
tinuos. Las relaciones entre los sistemas de reacción  
continuos y discontinuos están descritas con detalle en  
15        diversas referencias y libros de texto de ingeniería.  
Como saben los profesionales, los sistemas continuos en  
los que se emplean mezclas recicladas requieren tiempos  
de reacción más largos para alcanzar grados de conver-  
sión equivalentes. Por lo tanto, resultará evidente pa-  
20        ra los expertos que en un proceso continuo, llevado a  
cabo reciclando por completo, la cantidad de cataliza-  
dor a utilizar, aunque comprendida todavía entre los lí-  
mites aquí definidos, deberá ser calculada sobre la ba-  
se del contenido total del reactor en lugar de hacerlo  
25        sobre la carga inicial, como ocurre en los procesos dis-



1            continuos.

          También se observará fácilmente que el proceso de  
este invento para la hidrogenación de p,p'-metilendi-  
anilina a PACM, en el que dicha hidrogenación se reali-  
5           za a temperaturas y presiones elevadas y utilizando un  
catalizador de rutenio con soporte, comprende el recicla-  
do de parte o todo el PACM hidrogenado totalmente satu-  
rado a la zona de reacción, donde es sometido a las con-  
diciones críticas del proceso de isomerización de nues-  
10          tro invento. Esta operación de reciclado en la hidroge-  
nación de MDA permite, por lo tanto, la preparación de  
un producto PACM a la concentración de equilibrio o muy  
próxima a ella. Este proceso también puede ir seguido  
de una etapa de cristalización para producir un material  
15          con un contenido todavía mayor en estereoisómero trans,  
trans. Las aguas madres que quedan después de separar  
los cristales son ricas en estereoisómero cis-trans y  
hasta ahora eran consideradas como desperdicios y pér-  
didas de rendimiento o, en cualquier caso, inútiles pa-  
20          ra un fin idéntico al del PACM a la concentración de  
equilibrio o a concentraciones en estereoisómero trans,  
trans superiores a las de equilibrio. Estas aguas ma-  
dres pueden ser recicladas fácilmente al sistema de  
reacción principal donde son sometidas a las condicio-  
25          nes del presente invento y se convierten rápidamente en



1 una mezcla con las proporciones deseadas de isómeros.  
También es posible el caso inverso: esto es, retener el  
líquido o mezcla rica en estereoisómero cis-trans y re-  
5 ciclar la fracción rica en estereoisómero trans, trans  
para su isomerización de nuevo a la concentración de  
equilibrio. En total, con ello se consigue un rendimien-  
to notablemente alto del producto deseado con produc-  
ción de una cantidad pequeña o nula del subproducto no  
deseado.

10 En una operación de reciclado, la cantidad de ma-  
terial que se recicla dependerá naturalmente de la cán-  
tidad de estereoisómeros no deseados presentes como co-  
productos. Debe entenderse que, en general, la cantidad  
de material reciclado será mayor en aquellas operacio-  
15 nes en las que el PACM producido originalmente está más  
alejado de la concentración de equilibrio de la mezcla  
de estereoisómeros o en las que el contenido de estereo-  
isómero deseado que se quiere obtener mediante un proce-  
so de separación subsiguiente es superior al de equili-  
20 brio.

Este invento será mejor comprendido haciendo refe-  
rencia a los siguientes ejemplos ilustrativos en los  
que las partes y porcentajes se dan en peso, a menos que  
se indique lo contrario.

25

--



1

EJEMPLO 1

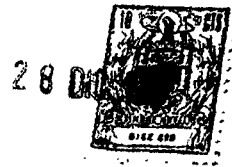
En una vasija de presión adecuada a una temperatura de 180°C y una presión de hidrógeno de 3000 libras/pulgada<sup>2</sup> en el manómetro (211 kg/cm<sup>2</sup>), 20 partes de p,p'-metilendianilina y 150 partes de éter isopropílico son sometidas a hidrogenación durante 30 minutos, sobre 10 partes de un catalizador finamente dividido constituido aproximadamente por 5 % de rutenio sobre una mezcla de óxidos de las tierras raras. El soporte de óxidos de tierras raras se prepara calcinando a 400°C, durante 3 horas, una mezcla comercial de hidroxicarbonatos de tierras raras de la siguiente composición, calculada prescindiendo del CO<sub>2</sub> y expresada como óxidos:

	CeO <sub>2</sub>	47,0 %
15	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,5 %
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,5 %
	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0 %
	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0 %
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 %
20	Otras tierras raras	0,5 %

El contenido en CO<sub>2</sub> de los óxidos de las tierras raras después de la calcinación es alrededor del 37 % de la cantidad que se requeriría para combinarse con la totalidad de los metales de las tierras raras como carbonatos.

25





1	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,00 %
	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,00 %
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,00 %
	Sm <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,60 %
5	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15 %
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30 %
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13 %
	Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 0,30 %
	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
10	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
15	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

El contenido en CO<sub>3</sub> de los óxidos de tierras raras calcinados es alrededor del 21 % de la cantidad teórica requerida para formar carbonatos con todo el metal presente.

20 El catalizador se separa por filtración de la mezcla hidrogenada y ésta se destila para separar el disolvente. Por destilación final a vacío se obtiene la mezcla totalmente saturada de isómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina). El producto destilado contiene más del 45 % del estereoisómero trans,trans y



1 es sólido a 25°C.

### EJEMPLO 3

5 En una vasija de presión adecuada, a una temperatura de 225°C y una presión de hidrógeno de 4000 libras/pulgada<sup>2</sup> (281 kg/cm<sup>2</sup>) en el manómetro, 1000 partes de p,p'-metilendianilina y 500 partes de agua son sometidas a hidrogenación sobre 10 partes de un catalizador finamente dividido constituido aproximadamente por el 5 % de rutenio sobre un soporte de óxidos de las  
10 tierras raras. El soporte de óxidos mixtos de las tierras raras tiene la siguiente composición, calculada prescindiendo del CO<sub>2</sub> y expresada como óxidos:

	Oxido de cerio	62 %
	Oxido de praseodimio	19 %
15	Oxido de lantano	19 %

El catalizador se separa por filtración de la mezcla hidrogenada. Por destilación final a vacío se obtiene la mezcla totalmente saturada de isómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) en una cantidad equivalente a un rendimiento del 97,6 %, basado en la cantidad de  
20 p,p'-metilendianilina introducida en el proceso. El producto destilado contiene más del 45 % del estereoisómero trans,trans y es sólido a 25°C.

### EJEMPLO 4

25 En una vasija de presión adecuada, a una tempera-



1 tura de 230°C y una presión de hidrógeno de 2500 li-  
bras/pulgada<sup>2</sup> (175,8 kg/cm<sup>2</sup>) en el manómetro, 150 par-  
tes de p,p'-metilendianilina y 10 partes de amoniaco  
son sometidas a hidrogenación sobre 10 partes de un ca-  
5 talizador finamente dividido constituido aproximadamen-  
te por 5 % de rutenio sobre una mezcla de óxidos de tie-  
rras raras, durante un periodo de 20 minutos. El catali-  
zador se separa por filtración de la mezcla resultante  
y por destilación de esta última se obtiene la mezcla  
10 totalmente saturada de isómeros de 4,4'-metilendi(cic-  
lohexilamina) en una cantidad equivalente a un rendi-  
miento del 99,3 % basado en la cantidad de p,p'-meti-  
lendianilina introducida en el proceso. El producto des-  
tilado contiene 45 % del estereoisómero trans,trans y  
15 es sólido a 25°C.

#### EJEMPLO 5

En una vasija de presión adecuada, a una temperatura  
de 245°C y una presión de hidrógeno de 3500 libras/pul-  
gada<sup>2</sup> (246 kg/cm<sup>2</sup>) en el manómetro, 150 partes de p,p'-  
20 metilendianilina se someten a hidrogenación, durante  
10 minutos, sobre 5 partes de un catalizador finamente  
dividido constituido aproximadamente por 5 % de rutenio  
sobre un soporte de óxido de cerio que contiene alrede-  
dor del 46 % del CO<sub>2</sub> requerido para formar carbonato de  
25 cerio. El catalizador se separa por filtración de la



1 mezcla resultante y por destilación a vacío de esta  
última se obtiene la mezcla totalmente saturada de  
isómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina). El pro-  
ducto destilado contiene más del 45 % del estereoisó-  
5 mero trans,trans y es sólido a 25°C.

EJEMPLO 6

En una vasija de presión adecuada, a una tempera-  
tura de 275°C y una presión de hidrógeno de 3500 li-  
bras/pulgada<sup>2</sup> (246 kg/cm<sup>2</sup>) en el manómetro, 100 partes  
10 de p,p'-metilendianilina y 25 partes de metanol se so-  
meten a hidrogenación, durante 15 minutos, sobre 15  
partes de un catalizador finamente dividido constituí-  
do aproximadamente por 5 % de rutenio sobre un soporte  
de óxido de lantano que contiene alrededor del 60 %  
15 del CO<sub>2</sub> requerido para formar carbonato de lantano. El  
catalizador se separa por filtración de la mezcla re-  
sultante y esta última se destila para separar el di-  
solvente. Por destilación final a vacío se obtiene la  
mezcla totalmente saturada de isómeros de 4,4'-meti-  
20 lendi(ciclohexilamina) en una cantidad equivalente a  
un rendimiento del 98,3 % basado en la cantidad de  
p,p'-metilendianilina introducida en el proceso. El  
producto destilado contiene alrededor del 45 % del  
estereoisómero trans,trans y es sólido a 25°C.

25



1

EJEMPLO 7

5 En una vasija de presión adecuada, a una temperatura de 295°C y una presión de hidrógeno de 1500 libras/pulgada<sup>2</sup> (105 kg/cm<sup>2</sup>) en el manómetro, 100 partes de p,p'-metilendianilina y 50 partes de dioxano son so-

10 metidas a hidrogenación sobre 10 partes de un catalizador finamente dividido constituido aproximadamente por 5 % de rutenio sobre la mezcla de óxidos de las tierras raras del Ejemplo 1, durante un periodo de 5 minutos. El catalizador se separa por filtración de la mezcla re-

15 sultante y esta última se destila para separar el disolvente. Por destilación final a vacío se obtiene la mezcla totalmente saturada de isómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina). El producto destilado contiene más del 45 % de estereoisómero trans,trans y es sólido a 25°C.

EJEMPLO 8

20 En una vasija de presión adecuada, a una temperatura de 180°C y una presión de hidrógeno de 4000 libras/pulgada<sup>2</sup> (281 kg/cm<sup>2</sup>) en el manómetro, 75 partes de p,p'-metilendianilina y 25 partes de dioxano son sometidas a hidrogenación sobre 10 partes de un catalizador finamente dividido constituido aproximadamente por 5 % de rutenio sobre carbonato cálcico, durante un

25 periodo de 30 minutos. El catalizador se separa por



1 filtración de la mezcla resultante y esta última se des-  
tila para separar el disolvente. Por destilación final a  
vacío se obtiene la mezcla totalmente saturada de isóme-  
ros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) en una cantidad  
5 equivalente a un rendimiento del 99,1 % basado en la can-  
tidad de p,p'-metilendianilina introducida en el proceso.  
El producto destilado contiene más del 45 % de estereo-  
isómero trans,trans y es sólido a 25°C.

#### EJEMPLO 9

10 En una vasija de presión adecuada, a una temperatura  
de 225°C y una presión de hidrógeno de 2000 libras/pulga-  
da<sup>2</sup> (140,6 kg/cm<sup>2</sup>) en el manómetro, 100 partes de p,p'-  
metilendianilina se someten a hidrogenación sobre 20 par-  
tes de un catalizador finamente dividido constituido apro-  
ximadamente por el 5 % de rutenio sobre carbonato cálcico,  
15 durante un periodo de 30 minutos. El catalizador se sepa-  
ra por filtración de la mezcla resultante y por destila-  
ción de esta última a vacío se obtiene la mezcla totalmen-  
te saturada de isómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilami-  
na). El producto destilado contiene 45 % del estereoisó-  
mero trans,trans y es un sólido a 25°C.  
20

#### EJEMPLO 10

25 En una vasija de presión adecuada, a una temperatu-  
ra de 225°C y una presión de hidrógeno de 5000 libras/pul-  
gada<sup>2</sup> (351,5 kg/cm<sup>2</sup>) en el manómetro, 100 partes de p,p'-



28

1 metilendianilina y 100 partes de éter isopropílico se so-  
meten a hidrogenación sobre 10 partes de un catalizador  
finamente dividido constituido aproximadamente por 5 % de  
5 rutenio sobre carbonato cálcico, durante un periodo de  
15 minutos. El catalizador se separa por filtración de la  
mezcla resultante y esta última se destila para separar  
el disolvente. Por destilación final a vacío se obtiene  
la mezcla totalmente saturada de isómeros de 4,4'-meti-  
lendi(ciclohexilamina) en una cantidad equivalente a un  
10 rendimiento del 99 % basado en la cantidad de p,p'-meti-  
lendianilina introducida en el proceso. El producto des-  
tilado contiene más del 45 % del estereoisómero trans,  
trans y es sólido a 25°C.

#### EJEMPLO 11

15 En una vasija de presión adecuada, a una temperatu-  
ra de 240°C y una presión de hidrógeno de 2500 libras/  
pulgada<sup>2</sup> (175,8 kg/cm<sup>2</sup>) en el manómetro, 150 partes de  
p,p'-metilendianilina y 20 partes de amoniaco se someten  
a hidrogenación sobre 10 partes de un catalizador finamen-  
20 te dividido constituido aproximadamente por 5 % de rute-  
nio sobre carbonato cálcico, durante un periodo de 20 mi-  
nutos. El catalizador se separa por filtración de la mez-  
cla resultante y esta última se destila a vacío dando la  
mezcla totalmente saturada de isómeros de 4,4'-metilen-  
25 di(ciclohexilamina) en una cantidad equivalente a un ren





1 de 10 minutos. El catalizador se separa por filtración  
de la mezcla resultante y esta última se destila para  
separar el disolvente. Por destilación final a vacío se  
obtiene la mezcla totalmente saturada de isómeros de  
5 4,4'-metilendi(ciclohexilamina). El producto destilado  
contiene el 45 % de estereoisómero trans,trans y es sólido a 25°C.

#### EJEMPLO 14

En un autoclave de acero provisto de un aparato  
10 de agitación y un sistema de extracción de producto tal  
que el catalizador es retenido en el reactor, se introducen  
2000 partes de p,p'-metilendianilina y 10 partes  
de un catalizador finamente dividido constituido aproximadamente  
por 5 % de rutenio sobre la mezcla de óxidos  
15 de tierras raras del Ejemplo 2. El material se calienta  
a 225°C con agitación y se introduce hidrógeno para mantener  
una presión de 290 atmósferas. Se agrega p,p'-metilendianilina  
adicional a una velocidad suficiente para mantener un tiempo  
de permanencia de 60 minutos, al mismo  
20 tiempo que se extrae el producto para conservar un volumen  
fijo en el reactor. El producto resultante se destila a vacío  
dando la mezcla totalmente saturada de isómeros de 4,4'-  
metilendi(ciclohexilamina). El producto destilado contiene  
alrededor del 48 % del estereoisómero  
25 trans,trans y es sólido a 25°C.



1            Repitiendo este ejemplo utilizando rutenio con soporte de carbonato cálcico se obtienen unos resultados igualmente notables.

#### EJEMPLO 15

5            En una vasija de presión adecuada, a una temperatura de 230°C y una presión de hidrógeno de 3000 libras/pulgada<sup>2</sup> (211 kg/cm<sup>2</sup>) en el manómetro, 125 partes de p,p'-metilendianilina se someten a hidrogenación sobre 5 partes de catalizador finamente dividido constituido aproximadamente por 3 % de rutenio sobre la mezcla de óxidos de  
10            tierras raras del Ejemplo 1 y 0,5 partes de metóxido sódico, durante un periodo de 25 minutos. El catalizador se separa por filtración de la mezcla resultante y esta última se destila a vacío dando la mezcla totalmente saturada de estereoisómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina).  
15            Prácticamente no se forman subproductos ni productos de condensación. El producto destilado contiene alrededor del 49 % del estereoisómero trans,trans y es sólido a 25°C.

#### EJEMPLO 16

20            En una vasija de presión adecuada, a una temperatura de 200°C y una presión de hidrógeno de 4000 libras/pulgada<sup>2</sup> (281 kg/cm<sup>2</sup>) en el manómetro, 75 partes de p,p'-metilendianilina y 25 partes de agua son sometidas a hidrogenación sobre 10 partes de un catalizador finamente  
25



1 dividido constituido por 5 % de rutenio sobre carbonato  
cálcico. El catalizador se separa por filtración de la  
mezcla resultante y esta última se destila para separar  
el disolvente. Por destilación final a vacío se obtiene  
5 la mezcla totalmente saturada de isómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) en una cantidad equivalente a un rendimiento del 98,0 % basado en la cantidad de p,p'-metilendianilina introducida en el proceso.

EJEMPLO 17

10 En una vasija de presión adecuada, a una temperatura de 230°C y una presión de hidrógeno de 5000 libras/pulgada<sup>2</sup> (351 kg/cm<sup>2</sup>), 125 partes de p,p'-metilendianilina se someten a hidrogenación sobre 9 partes del catalizador finamente dividido constituido por el 5 % de rutenio sobre carbonato cálcico, del Ejemplo 13 y 0,5 partes  
15 de metóxido sódico. El catalizador se separa por filtración de la mezcla resultante y esta última se destila a vacío dando la mezcla totalmente saturada de isómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina). No se forman prácticamente subproductos ni productos de condensación. El producto destilado contiene alrededor de 49 % del isómero  
20 trans,trans y es sólido a 25°C.

EJEMPLO 18

25 En una vasija de presión adecuada, a una temperatura de 210°C y una presión de hidrógeno de 5000 libras/



1 pulgada<sup>2</sup> (351 kg/cm<sup>2</sup>) en el manómetro, 5000 partes de  
p,p'-metilendianilina y 10 partes de un catalizador fi-  
namente dividido constituido por 5 % de rutenio sobre  
óxidos de tierras raras son sometidas a hidrogenación.  
5 El catalizador se separa por filtración de la mezcla re-  
sultante y esta última se destila para separar el disol-  
vente. Por destilación final a vacío se obtiene 4,4'-me-  
tilendi(ciclohexilamina) con buen rendimiento.

#### EJEMPLO 19

10 En una vasija de presión adecuada, a una temperatu-  
ra de 210°C y una presión de hidrógeno de 1500 libras/  
pulgada<sup>2</sup> (105 kg/cm<sup>2</sup>) en el manómetro, 100 partes de  
p,p'-metilendianilina y 0,76 partes de solución acuosa  
al 50 % de hidróxido potásico son sometidas a hidrogena-  
15 ción sobre 10 partes de un catalizador finamente dividido  
constituido aproximadamente por 5 % de rutenio sobre sul-  
fato bórico. El catalizador se separa por filtración de  
la mezcla resultante y esta última se destila para separar  
el disolvente. Por destilación final a vacío se obtiene  
20 la mezcla totalmente saturada de isómeros de 4,4'-meti-  
lendi(ciclohexilamina) en una cantidad equivalente a un  
rendimiento del 97,9 % basado en la cantidad de metilen-  
dianilina introducida en el proceso. El producto resul-  
tante contiene 52,3 % de isómero trans,trans.

25



1

EJEMPLO 20

5 A una temperatura de 190°C y una presión total de 10.000 libras/pulgada<sup>2</sup> (703 kg/cm<sup>2</sup>) en el manómetro, en una vasija de presión adecuada, 100 partes de p,p'-metilendianilina, 50 partes de dioxano y 2 partes de metóxido sódico se someten a hidrogenación sobre 10 partes de un catalizador finamente dividido constituido aproximadamente por 5 % de rutenio sobre alúmina, durante un periodo de 20 minutos. El catalizador se separa por filtra-  
10 ción de la mezcla resultante y esta última se destila para separar el disolvente. Por destilación final a vacío se obtienen las mezclas totalmente saturadas de isómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) en una cantidad equivalente a un rendimiento del 98,3 % basado en la cantidad de metilendianilina introducida en el proceso. El catali-  
15 zador recuperado contiene 1,3 % de sodio o 0,3 partes en forma de metóxido sódico.

EJEMPLO 21

20 En una vasija de presión adecuada, a una temperatura de 225°C y una presión total de 5000 libras/pulgada<sup>2</sup> (351 kg/cm<sup>2</sup>) en el manómetro, 100 partes de p,p'-metilendianilina y 50 partes de dioxano son sometidas a hidrogenación sobre 9,5 partes del catalizador de rutenio sobre alúmina recuperado en el Ejemplo 20, durante un pe-  
25 riodo de 20 minutos. El catalizador se separa por filtra-



1 ción de la mezcla resultante y esta última se destila  
para separar el disolvente. Por destilación final a va  
cío se obtiene la mezcla totalmente saturada de isóme-  
ros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) en una cantidad  
5 equivalente a un rendimiento del 98,5 % basado en la  
cantidad de p,p'-metilendianilina introducida en el pro-  
ceso.

#### EJEMPLO 22

10 A una temperatura de 275°C y una presión total  
de 5000 libras/pulgada<sup>2</sup> (351 kg/cm<sup>2</sup>) en el manómetro,  
en una vasija de presión adecuada, 100 partes de p,p'-  
metilendianilina y 50 partes de éter isopropílico son  
sometidas a hidrogenación durante un periodo de 20 mi-  
nutos sobre 8,5 partes del catalizador de rutenio sobre  
15 alúmina recuperado del Ejemplo 21. El catalizador se se-  
para por filtración de la mezcla resultante y esta últi-  
ma se destila para separar el disolvente. Por destila-  
ción final a vacío se obtiene la mezcla totalmente satu-  
rada de isómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) en  
20 una cantidad equivalente a un rendimiento del 98,2 %  
basado en la cantidad de p,p'-metilendianilina introdu-  
cida en el proceso. El producto resultante contiene  
53,2 % de isómero trans,trans.

#### EJEMPLO 23

25 En un autoclave de acero provisto de un disposi-



1        tivo de agitación y un sistema de extracción del pro-  
ducto que mantiene el catalizador en el reactor, se  
colocan 2000 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina),  
100 partes de rutenio finamente dividido al 5 % en so-  
5        porte de alúmina y 15 partes de metóxido sódico. El ma-  
terial se calienta a 230°C con agitación y se agrega  
hidrógeno para mantener una presión de 290 atmósferas.  
Se introduce una mezcla de 65 % de p,p'-metilendiani-  
lina y 35 % de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) de bajo  
10        contenido en forma trans,trans, a una velocidad sufi-  
ciente para mantener un tiempo de permanencia de 30 mi-  
nutos, mientras se saca producto para conservar un vo-  
lumen fijo en el reactor. Por destilación final a vacío  
se obtiene la mezcla totalmente saturada de isómeros de  
15        4,4'-metilendi(ciclohexilamina) en una cantidad equiva-  
lente a un rendimiento del 98,5 %. El producto resultan-  
te contiene 8,8 % de isómero cis,cis, 41,1 % de cis,  
trans y 50,1 % de trans,trans.

#### EJEMPLO 24

20        En un autoclave de acero provisto de un disposi-  
tivo de agitación y un sistema de extracción de producto  
que mantiene el catalizador en el reactor, se colocan  
2000 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), 60 par-  
tes de un rutenio finamente dividido al 5 % en un sopor-  
25        te de kieselguhr y 12 partes de propóxido sódico. El ma-



1       terial se calienta a 225°C con agitación y se agrega hi  
drógeno para mantener una presión de 290 atmósferas. Se  
introduce una mezcla de 65 % de p,p'-metilendianilina y  
35 % de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) de bajo conteni  
5       do en forma trans,trans, a velocidad suficiente para  
mantener un tiempo de permanencia de 55 minutos, mien-  
tras se saca producto para conservar un volumen fijo en  
el reactor. Por destilación final a vacío se obtiene la  
mezcla totalmente saturada de isómeros de 4,4'-metilen-  
10       di(ciclohexilamina) en una cantidad equivalente a un ren-  
dimiento del 98,9 %. El producto resultante contiene  
9,0 % de isómero cis,cis, 42,8 % de cis,trans y 47,2 %  
de trans,trans.

EJEMPLO 25

15       En un autoclave de acero provisto de un dispositi-  
vo de agitación y un sistema de extracción de produc-  
to que mantiene el catalizador en el reactor, se colo-  
can 2000 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina),  
100 partes de un rutenio finamente dividido al 5 % en  
20       un soporte de alúmina y 15 partes de metóxido potásico.  
El material se calienta a 290°C con agitación y se agre-  
ga hidrógeno para mantener una presión de 290 atmósferas.  
Se introduce una mezcla de 65 % de p,p'-metilendianili-  
na y 35 % de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) de bajo  
25       contenido en forma trans,trans, a una velocidad sufi-



1        ciente para mantener un tiempo de permanencia de 20 mi-  
nutos, mientras se saca producto para conservar un vo-  
lumen fijo en el reactor. Por destilación final a va-  
cío se obtiene la mezcla totalmente saturada de isó-  
5        meros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina). El producto  
resultante contiene 10,9 % de isómero cis,cis, 42,3 %  
de cis,trans y 46,8 % de trans,trans.

#### EJEMPLO 26

10        En un autoclave de acero provisto de un dispo-  
sitivo de agitación y un sistema de extracción de pro-  
ducto que mantiene el catalizador en el reactor, se co-  
locan 2000 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina),  
60 partes de rutenio finamente dividido al 5 % en un so-  
porte de sulfato bórico y 12 partes de etóxido sódico.  
15        El material se calienta a 245°C con agitación y se agre-  
ga hidrógeno para mantener una presión de 290 atmósfe-  
ras. Se introduce una mezcla de 50 % de p,p'-metilen-  
dianilina y 50 % de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) de  
bajo contenido en forma trans,trans, a velocidad sufi-  
20        ciente para mantener un tiempo de permanencia de 48 mi-  
nutos, mientras se saca producto para conservar un volu-  
men fijo en el reactor. Por destilación final a vacío  
se obtiene la mezcla totalmente saturada de isómeros  
4,4'-metilendi(ciclohexilamina), con un gran rendimien-  
25        to. El producto resultante contiene 9,9 % de isómero

28 D



1 cis,cis, 40,7 % de cis,trans y 49,4 % de trans,trans.

EJEMPLO 27

5 En un autoclave de acero provisto de un dispositivo de agitación y un sistema de extracción de producto que mantiene el catalizador en el reactor, se colocan 2000 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), 100 partes de rutenio finamente dividido al 5 % en un soporte de alúmina y 15 partes de metóxido sódico. El material se calienta a 212°C con agitación y se agrega hidrógeno para mantener una presión de 290 atmósferas. Se introduce una mezcla de 65 % de p,p'-metilendianilina y 35 % de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) de bajo contenido en forma trans,trans, a velocidad suficiente para mantener un tiempo de permanencia de 32 minutos, mientras se saca producto para conservar un volumen fijo en el reactor. Por destilación final a vacío se obtiene la mezcla totalmente saturada de isómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) en una cantidad equivalente a un rendimiento del 97,8 %. El producto resultante contiene 9,5 % de isómero cis,cis, 41,6 % de cis-trans y 48,9 % de trans,trans.

EJEMPLO 28

25 En un autoclave de acero provisto de un dispositivo de agitación y un sistema de extracción de producto que mantiene el catalizador en el reactor, se colo-



1 can 2000 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina),  
200 partes de rutenio finamente dividido al 5 % en un  
soporte de kieselguhr y 13 partes de solución acuosa  
al 50 % de hidróxido potásico. El material se calienta  
5 a 225°C con agitación y se agrega hidrógeno para mante-  
ner una presión de 290 atmósferas. Se introduce p,p'-  
metilendianilina a velocidad suficiente para mantener  
un tiempo de permanencia de 30 minutos, mientras se sa-  
ca producto para conservar un volumen fijo en el reac-  
10 tor. Por destilación final a vacío se obtiene la mez-  
cla totalmente saturada de isómeros de 4,4'-metilendi-  
(ciclohexilamina) en una cantidad equivalente a un ren-  
dimiento del 98,5 % basado en la cantidad de compuesto  
aromático introducido en el proceso. El producto resul-  
15 tante contiene 10,6% de isómero cis,cis, 41,8 % de  
cis,trans y 47,6 % de trans,trans.

#### EJEMPLO 29

Para demostrar la diferencia de rendimientos que  
se obtiene con los catalizadores modificados al álcali  
y aquéllos que no han sido modificados, en el procedi-  
20 miento del Ejemplo 22 se sustituye el catalizador por  
los indicados a continuación, obteniéndose los resulta-  
dos dados.

25



	<u>Catalizador</u>	<u>% Na</u>	<u>Rendimiento de PACM, %</u>
1	5 % Ru en kieselguhr, sin tratar	0,058	71
	5 % Ru en kieselguhr, tratado con NaOMe	1,1	98,1
	5 % Ru en sulfato bórico, sin tratar	0,005	87
5	5 % Ru en sulfato bórico, tratado con NaOMe	4,8	99,2

### EJEMPLO 30

Este ejemplo ilustra el efecto de variar la proporción de sodio en un catalizador tratado. Se suspenden 100 partes de un catalizador de rutenio al 5 % en alúmina en 1215 partes de n-butanol conteniendo 9 partes de metóxido sódico. La mezcla se calienta a 100°C, se conserva durante 10 minutos, se filtra, se lava con acetona y se seca al aire. Se toman dos muestras, una de 5 partes y otra de 10 partes. La muestra de 5 partes se analiza para determinar el sodio y se registra en la tabla como % de sodio, inicial. La muestra de 10 partes se mezcla con 450 partes de p,p'-metilendianilina y la mezcla se hidrogena a 225°C y 4500 psi (315 kg/cm<sup>2</sup>) de hidrógeno. Esta operación se indica en la tabla con la clave Prueba A. El catalizador restante sin usar se suspende con 1029 partes de n-butanol y 7,65 partes de metóxido sódico y después se calienta, se filtra, se lava, se seca y se muestra como antes. Los resultados están registrados como Prue-



1        ba B. El catalizador restante se suspende con 850  
partes de n-butanol y 6,3 partes de metóxido sódico. Siguiendo el mismo procedimiento anterior, los  
resultados se registran como Prueba C. El cataliza-  
5        dor restante se suspende con 692 partes de n-buta-  
nol y 4,95 partes de metóxido sódico y después se  
trata como antes. Los resultados están registrados  
como Prueba D. El catalizador restante se suspende  
10        con 486 partes de n-butanol y 3,6 partes de metóxi-  
do sódico y después se trata como antes, registrán-  
dose los resultados como Prueba E. El catalizador  
restante se suspende con 304 partes de n-butanol y  
2,25 partes de metóxido sódico y después se trata  
como antes. Los resultados están registrados como  
15        Prueba F. El catalizador restante se suspende con  
122 partes de n-butanol y 0,9 partes de metóxido só-  
dico, se trata como antes y los resultados se regis-  
tran como Prueba G. Debe observarse que se obtienen  
más de 100 partes de catalizador producto. Esto es  
20        debido a la absorción de sodio y hasta cierto punto  
a la formación del éster butílico de la alúmina em-  
pleada, de forma que el catalizador final contiene  
alrededor del 5 % de carbono determinado por análisis,  
antes de ser utilizado en la hidrogenación.

25        La siguiente tabla da el rendimiento porcentual



1 de producto destilado a vacío, el porcentaje de sodio  
 en el catalizador antes de ser usado en la reacción de  
 hidrogenación, el porcentaje de sodio en el catalizador  
 después de ser usado en la reacción de hidrogenación y  
 \*5 las proporciones determinadas analíticamente de los tres  
 estereoisómeros en el producto final

Prue- ba	Catalizador		Rendimien- to, % en peso	Producto		
	% Na an- tes de hi- drogenación	% Na des- pues de hi- drogenación		Isome- ro cis, cis	Isóme- ro cis, trans	Isómero trans, trans
10 A	2,3	1,05*	97,0	8,7	42,7	48,6
B	3,8	2,5*	98,3	8,0	42,1	49,9
C	4,8	4,2*	98,1	10,5	43,5	46,0
D	5,8	5,7*	96,6	10,2	42,7	47,1
E	6,6	6,6*	99,2	10,9	43,8	45,3
15 F	7,2	6,9*	98,5	10,7	43,3	46,0
G	8,2	7,6*	98,4	9,2	41,5	49,3

\* Lavado con metanol  
 \*\* Lavado con acetona

EJEMPLO 31

20 Se prepara una solución formada por 5,6 partes  
 de cloruro de rutenio, 6,7 partes de ácido clorhídri-  
 co al 37 % y 74 partes de agua. Esta solución se ca-  
 lienta a 65°C y a continuación se inicia la adición  
 de una solución de 20 partes de bicarbonato sódico  
 25 en 190 partes de agua. Cuando se ha agregado la terce-



1 ra parte de la solución de bicarbonato sódico, se su-  
merge en la solución, agitando, el material de soporte.  
El soporte consiste en una mezcla física íntima de 50  
partes de eta-alúmina y 0,75 partes de metóxido sódico.  
5 Entonces se añade la solución restante de bicarbo-  
nato sódico a una velocidad tal que se requieren apro-  
ximadamente 4 minutos para completar la adición. La  
papilla resultante se digiere durante una hora a 65-  
70°C y después se filtra y se lava con 1200 partes de  
10 solución acuosa de bicarbonato sódico. El producto se  
lava adicionalmente con 845 partes de una solución de  
hidróxido sódico al 5 % en agua y después se seca con  
succión. La torta secada al aire se seca después a 150°C  
y a continuación se activa antes de su uso a 170-200°C  
15 en una corriente formada por 95 % de nitrógeno y 5 % de  
hidrógeno.

Por análisis el catalizador anterior contiene  
1,6 % en peso de sodio. Se mezclan 10 partes del cata-  
lizador así preparado con 100 partes de p,p'-metilen-  
20 dianilina y 50 partes de dioxano y la mezcla resultan-  
te se hidrogena a 225°C y una presión total de 5000psig  
(35½ kg/cm<sup>2</sup>) durante 30 minutos. Por tratamiento del  
producto se obtiene la mezcla totalmente saturada de es-  
tereoisómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) con  
25 un rendimiento de 97,9 %. El producto contiene 49,9 %



1 del estereoisómero trans,trans. Se recupera el ca-  
talizador, se lava con metanol para eliminar las  
sustancias orgánicas y se analiza de nuevo para de-  
terminar el sodio, resultando que contiene 1,3 % en  
5 peso.

#### EJEMPLO 32

A una temperatura de 210°C y una presión mano-  
métrica de hidrógeno de 5000 psi (350 kg/cm<sup>2</sup>) en una  
vasija de presión adecuada, se someten a hidrogena-  
10 ción 5000 partes de p,p'-metilendianilina y 10 par-  
tes de un catalizador finamente dividido constituido  
por rutenio al 5 % sobre alúmina y conteniendo 1,6 %  
de sodio. El catalizador se separa por filtración de  
la mezcla de hidrogenación y esta última se destila  
15 para eliminar el disolvente. Por destilación final  
a vacío se obtiene 4,4'-metilendi (ciclohexilamina)  
con buen rendimiento.

#### EJEMPLO 33

En una vasija de presión adecuada, a una tempera-  
20 tura de 210°C y una presión manométrica de 4500 psi  
(315 kg/cm<sup>2</sup>), 150 partes de p,p'-metilendianilina y  
2 partes de terc-butóxido potásico se someten a hidro-  
genación sobre 10 partes de un catalizador finamente  
dividido formado por rutenio al 5 % sobre alúmina. El  
25 catalizador se separa de la mezcla de hidrogenación



1 por filtración y esta última se destila para eliminar el  
disolvente. Por destilación final a vacío se obtiene 4,4'-  
metilendi(ciclohexilamina) con buen rendimiento.

#### EJEMPLO 34

5 La hidrogenación de p,p'-metilendianilina se rea-  
liza en las condiciones descritas en el Ejemplo 31, uti-  
lizando 20 partes de una solución al 10 % de metóxido de  
litio en metanol en lugar de terc-butóxido potásico. Se  
obtiene 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) con buen rendi-  
10 miento.

#### EJEMPLO 35

La hidrogenación de p,p'-metilendianilina se rea-  
liza de nuevo en las condiciones descritas en el Ejem-  
plo 31, utilizando 2,5 partes de sodamida en lugar de  
15 terc-butóxido potásico. Se obtiene 4,4'-metilendi(ciclo-  
hexilamina) con buen rendimiento.

#### EJEMPLO 36

Se repite el Ejemplo 31 empleando 0,75 partes de  
una solución al 50 % de hidróxido potásico en agua en  
20 lugar de terc-butóxido potásico. Se obtiene 4,4'-meti-  
lendi(ciclohexilamina) con buen rendimiento.

#### EJEMPLO 37

Se repite el Ejemplo 31 utilizando 0,50 partes de  
una solución al 50 % de hidróxido potásico en agua en  
25 lugar de terc-butóxido potásico. Se obtiene 4,4'-meti-

28 DEC 1954

1 lendi(ciclohexilamina) con buen rendimiento.

EJEMPLO 38

5 A una temperatura de 225°C y una presión manométrica total de 4200 libras/pulgada<sup>2</sup> (294 kg/cm<sup>2</sup>), se somete a la acción de una atmósfera de hidrógeno 2000 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) conteniendo alrededor de 11 % de estereoisómero cis,cis, 58 % de cis, trans y 31 % de trans,trans, en presencia de 60 partes de un catalizador constituido por aproximadamente 5 %  
10 de rutenio sobre alúmina finamente dividida y 12 partes de metóxido sódico, durante 45 minutos. El catalizador se separa por filtración de la mezcla resultante. Por destilación final a vacío se obtiene la mezcla totalmente saturada de estereoisómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), en una cantidad equivalente a una recuperación del 99,6 % calculado sobre el compuesto saturado  
15 añadido. El producto resultante contiene 8,7 % de estereoisómero cis,cis, 39,6 % de cis,trans y 51,7 % de trans,trans.

EJEMPLO 39

20 A una temperatura de 200°C y una presión total manométrica de 4250 libras/pulgada<sup>2</sup> (297,5 kg/cm<sup>2</sup>), se someten a la acción de una atmósfera de hidrógeno 2000 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) conteniendo  
25 aproximadamente 13 % de estereoisómero cis,cis, 60 %



1 de cis,trans y 27 % de trans,trans, en presencia de  
50 partes de un catalizador formado aproximadamente  
por 5 % de rutenio sobre kieselguhr finamente dividi-  
do y 10 partes de propóxido sódico, durante 45 minu-  
5 tos. El catalizador se separa por filtración de la mez-  
cla resultante. Por destilación final a vacío se obtie-  
nen 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) con un contenido  
en estereoisómeros de 10,8 % de cis,cis, 41,7 % de cis,  
trans y 47,5 % de trans,trans.

10

EJEMPLO 40

A una temperatura de 225°C y una presión de hi-  
drógeno de 500 libras/pulgada<sup>2</sup> (35 kg/cm<sup>2</sup>) en el manó-  
metro, se someten a la acción de una atmósfera de hi-  
drógeno 2000 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina)  
15 conteniendo alrededor de 12 % de estereoisómero cis,cis,  
57 % de cis,trans y 31 % de trans,trans, en presencia  
de 60 partes de un catalizador formado por aproximada-  
mente 5 % de rutenio sobre sulfato bórico finamente di-  
vidido y 12 partes de metóxido sódico, durante 20 minu-  
20 tos. El catalizador se separa por filtración de la mez-  
cla resultante. Por destilación final a vacío se obtie-  
ne 4,4'-metilendi(ciclohexilamina). El producto contie-  
ne 11,5 % de estereoisómero cis,cis, 43,5 % de cis,trans  
y 45 % de trans,trans.

25



Nº 348.745

EJEMPLO 41

1  
5  
10  
15  
A una temperatura de 245°C y una presión manométrica de hidrógeno de 5000 libras/pulgada<sup>2</sup> (350 kg/cm<sup>2</sup>), se someten a la acción de una atmósfera de hidrógeno 50 partes de dioxano y 100 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) conteniendo alrededor de 13 % de estereoisómero cis,cis, 58 % de cis,trans y 30 % de trans, trans, en presencia de 10 partes de un catalizador constituido por aproximadamente 5 % de rutenio sobre alúmina finamente dividida y una parte de metóxido potásico, durante 60 minutos. El catalizador se separa por filtración de la mezcla resultante y esta última se destila para separar el disolvente. Por destilación final a vacío se obtiene una mezcla de estereoisómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina). El producto resultante contiene 8,6 % de estereoisómero cis,cis, 37,4 % de cis, trans y 54 % de trans,trans.

EJEMPLO 42

20  
Sustituyendo el dioxano por éter isopropílico en el Ejemplo 41 se obtienen resultados similares a los de dicho ejemplo.

EJEMPLO 43

25  
A una temperatura de 280°C y una presión manométrica total de 8000 libras/pulgada<sup>2</sup> (560 kg/cm<sup>2</sup>), se someten a la acción de una atmósfera de hidrógeno 50



1 partes de dioxano y 100 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) conteniendo alrededor de 13 % de estereoisómero cis,cis, 58 % de cis,trans y 30 % de trans,trans, en presencia de 10 partes de un catalizador constituido por aproximadamente 5 % de rutenio sobre alúmina finamente dividida y 0,8 partes de solución acuosa al 50 % de hidróxido potásico, durante 45 minutos. El catalizador se separa por filtración de la mezcla resultante y esta última se destila para eliminar el disolvente. Por destilación final a vacío se obtiene 4,4'-metilendi(ciclohexilamina). El producto contiene 8,9 % de estereoisómero cis,cis, 38,6 % de cis,trans y 52,5 % de trans,trans.

15 Sustituyendo en el procedimiento anterior la solución acuosa al 50 % de hidróxido potásico por solución acuosa al 50 % de hidróxido sódico, se alcanzan resultados similares a los obtenidos antes.

EJEMPLO 44

20 En un autoclave de acero, provisto de un dispositivo de agitación y un sistema de extracción de producto que mantiene el catalizador en el reactor, se colocan 2000 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), 60 partes de rutenio al 5 % sobre soporte de alúmina finamente dividida y 12 partes de metóxido sódico. El material se calienta a 275°C con agitación



1 y se introduce hidrógeno para mantener una presión de  
290 atmósferas. Se introduce en el autoclave 4,4'-me-  
tilendi(ciclohexilamina) adicional, conteniendo alrede-  
5 dor de 13 % de estereoisómero cis,cis, 62 % de cis,trans  
y 25 % de trans,trans, a una velocidad suficiente para  
mantener un tiempo de permanencia de 17 minutos mientras  
el producto se saca para conservar un volumen fijo en el  
reactor. Por destilación final del producto a vacío se  
10 obtiene la mezcla totalmente saturada de estereoisómeros  
de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), en una cantidad equi-  
valente a una recuperación del 96,6 %. El producto con-  
tiene 11,9 % de estereoisómero cis,cis, 43,1 % de cis,  
trans y 45 % de trans,trans.

#### EJEMPLO 45

15 En un autoclave de acero provisto de un dispo-  
sitivo de agitación y un sistema de extracción de pro-  
ducto que mantiene el catalizador en el reactor, se colo-  
can 2000 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), 100  
partes de rutenio al 5 % sobre soporte de alúmina fina-  
20 mente dividido y 20 partes de metóxido sódico. El mate-  
rial se calienta a 225°C con agitación y se introduce  
hidrógeno para mantener una presión de 290 atmósferas.  
Se introduce en el autoclave 4,4'-metilendi(ciclohexil-  
amina) adicional, conteniendo alrededor de 15 % de es-  
25 tereoisómero cis,cis, 65 % de cis,trans y 20 % de trans,



1967

1 trans, a una velocidad suficiente para mantener un tiempo de permanencia de 45 minutos mientras el producto se  
saca para conservar un volumen fijo en el reactor. Por  
destilación final del producto a vacío se obtiene la  
5 mezcla totalmente saturada de estereoisómero de 4,4'-  
metilendi(ciclohexilamina), en una cantidad equivalente  
a una recuperación del 99,1 %. El producto contiene  
10,3 % de estereoisómero cis,cis, 40,4 % de cis,trans  
y 49,3 % de trans,trans.

10

EJEMPLO 46

En un autoclave de acero provisto de un dispositivo de agitación y un sistema de extracción de  
producto que mantienen el catalizador en el reactor,  
se colocan 2000 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexil-  
15 amina), 60 partes de rutenio al 5 % sobre un soporte  
de alúmina finamente dividido y 12 partes de metóxido  
sódico. El material se calienta a 225°C con agitación y  
se introduce hidrógeno para mantener una presión de 290  
atmósferas. Se introduce en el autoclave 4,4'-metilen-  
20 di(ciclohexilamina) adicional, conteniendo alrededor  
de 13 % de estereoisómero cis,cis, 57 % de cis,trans y  
30 % de trans,trans, a una velocidad suficiente para  
mantener un tiempo de permanencia de 31 minutos mien-  
tras se saca producto para conservar un volumen fijo  
25 en el reactor. Por destilación final del producto a



1 vacío se obtiene la mezcla totalmente saturada de es-  
tereoisómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), en  
una cantidad equivalente a una recuperación de 99,1 % .  
El producto contiene 10,1 % de estereoisómero cis,cis,  
5 40,7 % de cis,trans y 49,2 % de trans,trans.

#### EJEMPLO 47

En un autoclave de acero provisto de un dispo-  
sitivo de agitación y un sistema de extracción de pro-  
ducto que mantiene el catalizador en el reactor, se co-  
locan 2000 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) y  
10 59 partes del catalizador de rutenio sobre alúmina recu-  
perado del Ejemplo 46. El material se calienta a 225°C  
con agitación y se introduce hidrógeno para mantener  
una presión de 290 atmósferas. Se introduce en el au-  
15 toclave 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) adicional, con  
teniendo alrededor de 13 % de estereoisómero cis,cis,  
57 % de cis,trans y 30 % de trans,trans, a una veloci-  
dad suficiente para mantener un tiempo de permanencia  
de 31 minutos mientras se saca producto para conservar  
20 un volumen fijo en el reactor. Por destilación final  
del producto a vacío se obtiene la mezcla totalmente  
saturada de estereoisómeros de 4,4'-metilendi(ciclo-  
hexilamina), en una cantidad equivalente a una recupe-  
ración de 98,8 %. El producto contiene 10 % de estereo-  
25 isómero cis,cis, 41,2 % de cis,trans y 48,8 % de trans,



1967

1 trans.

#### EJEMPLO 48

5 En un autoclave de acero provisto de un dispositivo de agitación y un sistema de extracción de producto que mantiene el catalizador en el reactor, se colocan 2000 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) y 57,5 partes del catalizador de rutenio sobre alúmina recuperado del Ejemplo 47. El material se calienta a 225°C con agitación y se introduce hidrógeno para mantener una presión de 290 atmósferas. Se introduce en el autoclave 10 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) adicional, conteniendo alrededor de 13 % de estereoisómero cis,cis, 57 % de cis,trans y 30 % de trans,trans, a una velocidad suficiente para mantener un tiempo de permanencia de 31 minutos mientras se saca producto para conservar un volumen fijo en el reactor. Por destilación final del producto a vacío se obtiene la mezola totalmente saturada de estereoisómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) en una cantidad equivalente a una recuperación del 99%. 15 El producto contiene 8,8 % de estereoisómero cis,cis, 41,1 % de cis,trans y 50,1 % de trans,trans. 20

#### EJEMPLO 49

25 En un autoclave de acero provisto de un dispositivo de agitación y un sistema de extracción de producto que mantiene el catalizador en el reactor, se co-



1           locan 2000 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina),  
200 partes de un catalizador de rutenio al 5 % sobre  
soporte de kieselguhr finamente dividido y 20 partes  
de metóxido sódico. El material se calienta a 225°C  
5           con agitación y se agrega hidrógeno para mantener una  
presión de 290 atmósferas. Se introduce en el autocla  
ve 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) adicional conte  
niendo alrededor de 1 % de cis,cis, 10 % de cis,trans  
y 89 % de trans,trans, a una velocidad suficiente pa  
10           ra mantener un tiempo de permanencia de 180 minutos  
mientras se saca producto para conservar un volumen  
fijo en el reactor. Por destilación del producto a  
vacío se obtiene la mezcla totalmente saturada de es  
tereocisómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), en  
15           una cantidad equivalente a una recuperación del 97,8 %.  
El producto contiene 7,8 % de estereocisómero cis,cis,  
39 % de cis,trans y 53,2 % de trans,trans.

#### EJEMPLO 50

20           En un autoclave de acero provisto de un dispo  
sitivo de agitación y un sistema de extracción de pro  
ducto que mantiene el catalizador en el reactor, se co  
locan 2000 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina),  
60 partes de rutenio al 5 % sobre soporte de alúmina fi  
namente dividido y 8 partes de metóxido sódico. El ma  
25           terial se calienta a 225°C con agitación y se introduce



1967

1 hidrógeno para mantener una presión de 290 atmósferas.  
Se introduce en el autoclave una mezcla de 65 % de  
p,p'-metilendianilina y 35 % de 4,4'-metilendi(ciclo-  
hexilamina), conteniendo alrededor de 11 % de este-  
5 reoisómero cis,cis, 58 % de cis,trans y 31 % de trans,  
trans, a una velocidad suficiente para mantener un  
tiempo de permanencia de 55 minutos mientras se saca  
producto para conservar un volumen fijo en el reactor.  
El producto se destila a vacío dando la mezcla total-  
10 mente saturada de estereoisómeros de 4,4'-metilendi-  
(ciclohexilamina), en una cantidad equivalente a un ren-  
dimiento del 98,9 % calculado sobre la MDA y PACM car-  
gados. El producto contiene 9 % de estereoisómero cis,  
cis, 42,8 % de cis,trans y 47,2 % de trans,trans.

15

#### EJEMPLO 51

Se prepara una solución formada por 5,6 partes  
de cloruro de rutenio, 6,7 partes de ácido clorhídrico  
al 37 % y 67,7 partes de agua. Esta solución se calien-  
ta a 65°C, después de lo cual se inicia la adición de  
20 una solución de 20 partes de bicarbonato sódico en 190  
partes de agua. Cuando se ha añadido la tercera parte  
de esta última solución, el material soporte se sumerge  
en la solución agitada. El soporte está constituido por  
una mezcla física íntima de 50 partes de eta-alúmina y  
25 0,75 partes de metóxido sódico. La solución de bicarbo-



1        nato sódico restante se agrega a una velocidad tal que  
se requiere aproximadamente 4 minutos. La papilla re-  
sultante se digiere después durante 1 hora a 65-70°C,  
se filtra y a continuación se lava con 1200 partes de  
5        solución de bicarbonato sódico en agua. El producto se  
lava adicionalmente con 800 partes de solución de hi-  
dróxido sódico al 5 % en agua y después se seca por  
succión. La torta secada al aire se seca de nuevo a  
150°C y después se activa antes de su uso a 170-200°C  
10        en una corriente formada por 95 % de nitrógeno y 5 %  
de hidrógeno.

Por análisis, el catalizador anterior contiene  
1,6 % en peso de sodio. Se mezclan 10 partes del cata-  
lizador preparado anteriormente con 100 partes de 4,4'-  
15        metilendi(ciclohexilamina) conteniendo alrededor de  
11 % de estereoisómero cis,cis, 58 % de cis,trans y  
31 % de trans,trans y 50 partes de dioxano y la mezcla  
resultante se somete a una atmósfera de hidrógeno a  
225°C y una presión manométrica total de 5000 libras/  
20        pulgada<sup>2</sup> (350 kg/cm<sup>2</sup>), durante 30 minutos. Por trata-  
miento del producto en la forma antes descrita se ob-  
tiene la mezcla totalmente saturada de estereoisómeros  
de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), con un rendimiento  
del 97,9 %. El producto contiene 49,9 % de estereoisó-  
25        mero trans,trans. El catalizador se recupera, se lava



1 con metanol para eliminar las sustancias orgánicas y  
se determina de nuevo el sodio, dando 1,3 % en peso.

#### EJEMPLO 52

5 A una temperatura de 225°C y una presión total  
manométrica de 4200 libras/pulgada<sup>2</sup> (294 kg/cm<sup>2</sup>), se  
someten a la acción de una atmósfera de hidrógeno 2000  
partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) conteniendo  
alrededor de 11 % de estereoisómero cis,cis, 58 % de  
10 cis,trans y 31 % de trans,trans, en presencia de 60 par-  
tes de un catalizador constituido por rutenio al 5 %  
sobre alúmina finamente dividida, 200 partes de amoniaco  
y 10 partes de metóxido sódico, durante 60 minutos. El  
catalizador se separa por filtración de la mezcla re-  
sultante. Por destilación a vacío se obtiene la mezcla  
15 totalmente saturada de estereoisómeros en una cantidad  
equivalente a una recuperación del 99,6 % calculada so-  
bre el compuesto saturado de partida. El producto con-  
tiene 8,0 % de estereoisómero cis,cis, 40,0 % de cis,  
trans y 52,0 % de trans,trans.

20

#### EJEMPLO 53

Se repite el Ejemplo 52 a temperatura y presión  
iguales utilizando 5000 partes de la misma 4,4'-meti-  
lendi(ciclohexilamina). Se emplean 10 partes de catali-  
zador de rutenio al 5 % sobre alúmina y 12 partes de me-  
25 tóxido sódico. Por recuperación del producto como en el



1957

1 Ejemplo anterior se obtiene un 99,6 % de rendimiento, conteniendo el producto 7,5 % de estereoisómero cis, cis, 40,2 % de cis,trans y 52,3 % de trans,trans.

#### EJEMPLO 54

5 A una temperatura de 225°C y una presión manométrica total de 5000 libras/pulgada<sup>2</sup> (350 kg/cm<sup>2</sup>), se someten a la acción de una atmósfera de hidrógeno 50 partes de dioxano y 100 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) conteniendo alrededor de 13 % de estereoisómero cis,cis, 60 % de cis,trans y 27 % de trans,trans, en presencia de 10 partes de un catalizador constituido con aproximadamente 5 % de rutenio sobre carbonato cálcico, durante 30 minutos. El catalizador se separa por filtración de la mezcla resultante y esta última se destila para eliminar el disolvente. Por destilación final a vacío se obtiene la mezcla totalmente saturada de estereoisómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), en una cantidad equivalente a una recuperación del 99,0 % calculada sobre el compuesto saturado añadido. El producto resultante contiene 10,4 % de estereoisómero cis, 43,8 % de cis,trans y 45,8 % de trans,trans.

10

15

20

#### EJEMPLO 55

25 A una temperatura de 225°C y una presión manométrica de hidrógeno de 5000 libras/pulgada<sup>2</sup> (350 kg/cm<sup>2</sup>), se someten a la acción de una atmósfera de hidró-



1967

1        geno 50 partes de éter n-butílico y 100 partes de 4,4'-  
metilendi(ciclohexilamina) conteniendo alrededor de  
13 % de estereoisómero cis,cis, 60 % de cis,trans y  
27 % de trans,trans, durante 30 minutos, en presencia  
5        de un catalizador constituido por aproximadamente 5 %  
de rutenio sobre un soporte de óxidos de las tierras  
raras.

10        El soporte de óxidos de las tierras raras se  
prepara calcinando a 400°C, durante 3 horas, una mez-  
cla comercial de hidroxicarbonatos de tierras raras de  
la siguiente composición, calculada como óxidos exen-  
tos de CO<sub>2</sub>:

15	CeO <sub>2</sub>	47 %
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,5 %
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,5 %
	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0 %
	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0 %
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 %
	Otras tierras raras	0,5 %

20        El contenido en CO<sub>2</sub> de los óxidos de tierras ra-  
ras después de la calcinación es alrededor del 37 % de  
la cantidad que se requeriría para combinarse con todos  
los metales de las tierras raras en forma de carbonatos.

25        El catalizador se separa por filtración de la  
mezcla hidrogenada y esta última se destila para elimi-



1 nar el disolvente. Por destilación final a vacío se  
obtiene la mezcla totalmente saturada de estereoisó-  
meros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), en una can-  
2 tidad equivalente a una recuperación del 99,3 % calcu-  
5 lada sobre el compuesto saturado añadido. El producto  
resultante contiene 9,2 % de estereoisómero cis,cis,  
41,5 % de cis,trans y 49,3 % de trans,trans.

#### EJEMPLO 56

10 A una temperatura de 245°C y una presión mano-  
métrica total de 4000 libras/pulgada<sup>2</sup> (280 kg/cm<sup>2</sup>),  
se someten a la acción de una atmósfera de hidrógeno  
500 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) conte-  
niendo alrededor de 2 % de estereoisómero cis,cis, 20 %  
de cis,trans y 78 % de trans,trans, durante 10 minutos,  
15 en presencia de 10 partes de un catalizador constituido  
por rutenio al 4 % sobre óxidos de tierras raras.

El soporte de óxidos de tierras raras se pre-  
para calcinando a 500°C, durante 3 horas, una mezcla  
comercial de hidroxicarbonatos de las tierras raras de  
20 la siguiente composición, calculada como óxidos exen-  
tos de CO<sub>2</sub>:

CeO <sub>2</sub>	48 %
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34 %
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 %
25 Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13 %



1967

1	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	0,6 %
	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0,15 %
	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	0,30 %
	$\text{Y}_2\text{O}_3$	0,13 %
5	$\text{Fm}_2\text{O}_3$	} 0,30 %
	$\text{Tb}_2\text{O}_3$	
	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	
	$\text{Ho}_2\text{O}_3$	
	$\text{Er}_2\text{O}_3$	
10	$\text{Tm}_2\text{O}_3$	
	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	
	$\text{Lu}_2\text{O}_3$	

15 El contenido en  $\text{CO}_2$  de los óxidos de tierras raras calcinados es alrededor del 21 % de la cantidad teórica requerida para formar carbonatos con todos los metales de las tierras raras.

20 El catalizador se separa por filtración de la mezcla hidrogenada resultante y esta última se destila a vacío para dar la mezcla totalmente saturada de estereoisómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), en una cantidad equivalente a una recuperación del 97 % calculada sobre el compuesto saturado añadido. El producto resultante contiene 6 % de estereoisómero cis,cis, 36 % de cis,trans y 58 % de trans,trans.

25



1

#### EJEMPLO 57

A una temperatura de 290°C y una presión manométrica de hidrógeno de 1000 libras/pulgada<sup>2</sup> (70 kg/cm<sup>2</sup>), se someten a una atmósfera de hidrógeno 100 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) conteniendo alrededor de 1 % de estereoisómero cis,cis, 8 % de cis,trans y 91 % de trans,trans, en presencia de 25 partes de un catalizador constituido por rutenio al 5 % sobre carbonato cálcico, durante 3 minutos. El catalizador se separa por filtración de la mezcla resultante y esta última se destila a vacío dando la mezcla totalmente saturada de estereoisómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), en una cantidad equivalente a una recuperación del 98,5 % calculada sobre el compuesto saturado añadido. El producto resultante contiene 7 % de estereoisómero cis,cis, 38,5 % de cis,trans y 54,5 % de trans,trans.

5

10

15

#### EJEMPLO 58

A una temperatura de 180°C y una presión manométrica total de 10.000 libras/pulgada<sup>2</sup> (700 kg/cm<sup>2</sup>), se someten a la acción de una atmósfera de hidrógeno 100 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) conteniendo alrededor de 18 % de estereoisómero cis,cis, 50 % de cis,trans y 32 % de trans,trans, durante 60 minutos, en presencia de 100 partes de un catalizador consti-

20

25



1           tuído por rutenio al 5 % sobre óxidos de las tierras  
raras.

          El soporte de óxidos de tierras raras tiene la  
siguiente composición calculada como óxidos exentos de  
5           CO<sub>2</sub>:

Oxido de cerio	62 %
Oxido de praseodimio	19 %
Oxido de lantano	19 %

          El catalizador se separa por filtración de la  
10           mezcla hidrogenada y esta última se destila a vacío  
dando la mezcla totalmente saturada de estereoisómeros  
de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), en una cantidad  
equivalente a una recuperación del 97,2 % calculada so-  
bre el compuesto saturado añadido. El producto resultan-  
15           te contiene 8 % de estereoisómero cis,cis, 40 % de cis,  
trans y 52 % de trans,trans.

#### EJEMPLO 59

          A una temperatura de 230°C y una presión de hi-  
drógeno manométrica de 500 libras/pulgada<sup>2</sup> (35 kg/cm<sup>2</sup>);  
20           se someten a la acción de una atmósfera de hidrógeno  
100 partes de éter isopropílico y 200 partes de 4,4'-  
metilendi(ciclohexilamina) conteniendo alrededor de  
12 % de estereoisómero cis,cis, 68 % de cis,trans y  
20 % de trans,trans, en presencia de 10 partes de ca-  
25           talizador de rutenio al 5 % sobre carbonato cálcico y



1 1 parte de metóxido sódico. El catalizador se separa  
por filtración de la mezcla resultante y esta última  
se destila para eliminar el disolvente. Por destila-  
ción final a vacío se obtiene la mezcla totalmente  
5 saturada de estereoisómeros de 4,4'-metilendi(ciclo-  
hexilamina), en una cantidad equivalente a una recupe-  
ración del 98 % calculada sobre el compuesto saturado  
añadido. El producto resultante contiene 8 % de estereo -  
isómero cis,cis, 42 % de cis,trans y 50 % de trans,  
10 trans.

#### EJEMPLO 60

A una temperatura de 215°C y una presión manomé-  
trica total de 4500 libras/pulgada<sup>2</sup> (315 kg/cm<sup>2</sup>), se  
someten a la acción de una atmósfera de hidrógeno 200  
15 partes de dioxano y 1000 partes de 4,4'-metilendi(cic-  
lohexilamina) conteniendo alrededor de 15 % de este-  
reoisómero cis,cis, 68 % de cis,trans y 17 % de trans,  
trans, durante 40 minutos, en presencia de 10 partes  
de un catalizador constituido por rutenio al 1 % sobre  
20 un soporte de óxido de cerio que contiene alrededor del  
46 % del CO<sub>2</sub> requerido para formar carbonato de cerio.  
El catalizador se separa por filtración de la mezcla  
hidrogenada y esta última se destila a vacío dando la  
mezcla totalmente saturada de estereoisómeros de 4,4'-  
25 metilendi(ciclohexilamina), en una cantidad equivalente



1 a una recuperación del 99 % calculada sobre el compues-  
to saturado añadido. El producto resultante contiene  
7 % de estereoisómero cis,cis, 38,5 % de cis,trans y  
54,5 % de trans,trans.

5 EJEMPLO 61

A una temperatura de 250°C y una presión manomé-  
trica total de 2500 libras/pulgada<sup>2</sup> (175 kg/cm<sup>2</sup>), se  
someten a la acción de una atmósfera de hidrógeno 100  
partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) conteniendo  
10 alrededor de 13 % de estereoisómero cis,cis, 60 % de  
cis,trans y 27 % de trans,trans, durante 15 minutos,  
en presencia de 1 parte de metóxido sódico y 10 partes  
de un catalizador constituido por rutenio al 5 % sobre  
un soporte de óxido de lantano que contiene alrededor  
15 del 60 % del CO<sub>2</sub> requerido para formar carbonato de lan-  
tano. El catalizador se separa por filtración de la  
mezcla hidrogenada y esta última se destila a vacío dan-  
do la mezcla totalmente saturada de estereoisómeros de  
4,4'-metilendi(ciclohexilamina), en una cantidad equi-  
20 valente a una recuperación del 98 % calculada sobre el  
compuesto saturado añadido. El producto resultante con-  
tiene 7 % de estereoisómero cis,cis, 38,5 % de cis,  
trans, y 54,5 % de trans,trans.

EJEMPLO 62

25 A una temperatura de 225°C y una presión mano-



1967

1 métrica total de 5000 libras/pulgada<sup>2</sup> (350 kg/cm<sup>2</sup>), se  
someten a la acción de una atmósfera de hidrógeno 100  
partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) conteniendo  
alrededor de 12 % de isómero cis,cis, 68 % de cis,trans  
5 y 20 % de trans,trans, 10 partes de 2,4'-metilendi(cic-  
lohexilamina) y 10 partes de amoniaco, durante 20 minu-  
tos, en presencia de 10 partes de un catalizador consti-  
tuido por 5 % de rutenio sobre los óxidos mixtos de las  
tierras raras del Ejemplo 55. El catalizador se separa  
10 por filtración de la mezcla resultante y esta última se  
destila a vacío, constituyendo la fracción que contiene  
la mezcla totalmente saturada de estereoisómeros de 4,4'-  
metilendi(ciclohexilamina) una recuperación del 97 % cal-  
culada sobre el compuesto saturado añadido. El producto  
15 contiene 8 % de estereoisómero cis,cis, 42 % de cis,trans,  
y 50 % de trans,trans.

#### EJEMPLO 63

En un autoclave de acero provisto de un dispositi-  
vo de agitación y un sistema de extracción de producto  
20 que mantiene el catalizador en el reactor, se colocan  
2000 partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) y 100 par-  
tes de un catalizador de rutenio al 5 % sobre soporte de  
carbonato cálcico finamente dividido. Los materiales se  
calientan a 225°C con agitación y se introduce hidróge-  
25 no para mantener una presión de 290 atmósferas. Se intro-



1       duce la 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) conteniendo al-  
rededor de 1 % de estereoisómero cis,cis, 10 % de cis,  
trans y 89 % de trans,trans a una velocidad suficiente  
para mantener un tiempo de permanencia de 180 minutos  
5       mientras se saca producto a través de un filtro para con-  
servar un volumen fijo en el reactor. Por destilación a  
vacío se obtiene la mezcla totalmente saturada de este-  
reoisómero de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), en una  
cantidad equivalente a una recuperación del 98 % calcu-  
10       lada sobre el material cargado. El producto resultante  
contiene 8 % de estereoisómero cis,cis, 39 % de cis,trans  
y 53 % de trans,trans.

#### EJEMPLO 64

15       En un autoclave de acero provisto de un dispositi-  
vo de agitación y un sistema de extracción de producto  
que mantiene el catalizador en el reactor se colocan 2000  
partes de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), 60 partes del  
catalizador finamente dividido de rutenio al 4 % sobre el  
soporte de óxidos de las tierras raras mezclados del Ejem-  
20       plo 56. El material se calienta a 235<sup>o</sup>C con agitación y  
se introduce hidrógeno para mantener una presión de 290  
atmósferas. Se introduce una mezcla formada por 65 % de  
p,p'-metilendianilina y 35 % de una 4,4'-metilendi(ciclo-  
hexilamina) conteniendo alrededor de 11 % de estereoisó-  
25       mero cis,cis, 58 % de cis,trans, y 31 % de trans,trans,



1

a una velocidad suficiente para mantener un tiempo de permanencia de 55 minutos mientras se saca producto para conservar un volumen fijo en el reactor. El producto resultante se destila a vacío obteniéndose la mezcla totalmente saturada de estereoisómeros de 4,4'-metilendi-(ciclohexilamina), en una cantidad equivalente a un rendimiento del 97 %. El producto resultante contiene 9 % de estereoisómero cis,cis, 43 % de cis,trans y 47 % de trans,trans.

5

10

En resumen, la Patente de Introducción que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

15

20

25



## REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para la preparación de 4,4'-  
metilendi(ciclohexilamina) con una proporción de estereo-  
isómeros próxima a la de equilibrio, que consiste en so-  
5 meter un material de partida seleccionado entre el grupo  
formado por p,p'-metilendianilina y mezclas de estereoisó-  
meros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) en una propor-  
ción distinta de la de equilibrio, a la acción de hidró-  
geno gaseoso, a una presión comprendida entre 500 y 15.000  
10 libras/pulgada<sup>2</sup> (35 y 1052 kg/cm<sup>2</sup>) y a una temperatura de  
unos 150 a 300°C, en presencia de 0 a 100 % de amoníaco y  
de 0 a 100 partes de un disolvente orgánico líquido iner-  
te, ambos basados en el peso del material de partida, y  
en presencia de 0,001 a 10 % de catalizador de rutenio,  
15 calculado como rutenio y basado en el peso del material  
de partida, estando seleccionado dicho catalizador de ru-  
tenio entre el grupo formado por rutenio soportado sobre  
un material seleccionado entre el grupo formado por car-  
bonato cálcico, óxidos de las tierras raras y sus mezclas  
20 y rutenio soportado sobre un material seleccionado entre  
el grupo formado por alúmina, sulfato bórico y kieselguhr,  
y moderado con 0,1 a 15 % de un compuesto básico de me-  
tal alcalino.

2. Un procedimiento para la preparación de 4,4'-  
25 metilendi(ciclohexilamina), constituida por lo menos por



337

1 el 45 % en peso del estereoisómero trans,trans, a partir  
de p,p'-metilendianilina, que consiste en mezclar este  
último compuesto con hidrógeno a una presión comprendida  
entre 500 y 15.000 libras/pulgada<sup>2</sup> (35 y 1052 kg/cm<sup>2</sup>), a  
5 una temperatura de 150 a 300°C y en presencia de 0,01 a  
10 % en peso, calculado como rutenio metálico y basado  
en el peso de p,p'-metilendianilina, de un catalizador  
de rutenio sobre un soporte seleccionado entre el grupo  
formado por carbonato cálcico y los óxidos de las tierras  
raras y sus mezclas.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2 en  
el que el soporte del catalizador es carbonato cálcico.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 2, ca-  
racterizado por llevarlo a cabo en presencia de un disol-  
vente seleccionado entre el grupo formado por agua y lí-  
quidos orgánicos inertes.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 2, ca-  
racterizado por llevarlo a cabo en presencia de 1 a 100 %  
de amoníaco, basado en el peso de p,p'-metilendianilina.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en  
el que la presión parcial de hidrógeno está comprendida  
entre 2000 y 5500 libras/pulgada<sup>2</sup> (141 y 387 kg/cm<sup>2</sup>).

7. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en  
el que el intervalo de temperatura está comprendido en-  
tre 180 y 275°C y el catalizador se encuentra presente en



1 cantidades que oscilan entre 0,01 y 1,0 % calculado como  
rutenio.

5 8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, ca-  
racterizado por llevarlo a cabo en un disolvente seleccio-  
nado entre el grupo formado por agua y líquidos orgánicos  
inertes.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, en  
el que el soporte del catalizador es carbonato cálcico.

10 10. Un procedimiento según la Reivindicación 9,  
en el que la presión parcial de hidrógeno está compren-  
dida entre 2000 y 5500 libras/pulgada<sup>2</sup> (140 y 387 kg/cm<sup>2</sup>).

15 11. Un procedimiento según la Reivindicación 10,  
caracterizado por llevarlo a cabo en presencia de 1 a  
100 % de amoniaco, basado en el peso de p,p'-metilendi-  
anilina.

12. Un procedimiento según la Reivindicación 11,  
en el que el intervalo de temperaturas es de 200 a 245°C.

20 13. Un procedimiento para la preparación de 4,4'-  
metilendi(ciclohexilamina), constituida por lo menos por  
el 45 % en peso del estereoisómero trans,trans, a partir  
de p,p'-metilendianilina, que consiste en mezclar este  
último producto con hidrógeno a una presión comprendida  
entre 500 y 15.000 libras/pulgada<sup>2</sup> (35 y 1052 kg/cm<sup>2</sup>),  
a una temperatura de 150 a 300°C y en presencia de 0,01  
25 a 10 % en peso, calculado como rutenio metálico y basado



1 en el peso de p,p'-metilendianilina, de un catalizador se  
leccionado entre el grupo formado por rutenio sobre alú-  
mina, rutenio sobre sulfato bórico y rutenio sobre kie-  
selguhr, estando moderado al álcali dicho catalizador con  
5 0,1 a 15 % de un compuesto básico de metal alcalino.

14. Un procedimiento según la Reivindicación 13 ca-  
racterizado por realizarlo en presencia de un disolvente  
líquido orgánico inerte.

10 15. Un procedimiento según la Reivindicación 13,  
caracterizado por llevarlo a cabo en presencia de 1 a  
100 % de amoniaco, basado en el peso de p,p'-metilendi-  
anilina.

16. Un procedimiento según la Reivindicación 13,  
en el que el catalizador es rutenio sobre alúmina.

15 17. Un procedimiento según la Reivindicación 13,  
en el que la presión parcial de hidrógeno está compren-  
dida entre 2000 y 5500 libras/pulgada<sup>2</sup> (141 y 387 kg/cm<sup>2</sup>).

20 18. Un procedimiento según la Reivindicación 13,  
en el que la temperatura está comprendida entre 180 y  
275°C, el catalizador se encuentra presente en cantida-  
des que oscilan entre 0,01 y 1 % y dicho catalizador es-  
tá moderado al álcali con 0,5 a 10 % de un compuesto bá-  
sico de metal alcalino.

25 19. Un procedimiento según la Reivindicación 13,  
en el que el compuesto básico de metal alcalino está se-



1 leccionado entre el grupo formado por los hidróxidos,  
carbonatos, bicarbonatos y alcóxidos de sodio y pota-  
sio, metóxido de litio y sodamida.

5 20. Un procedimiento según la Reivindicación 19  
realizado en presencia de un disolvente líquido orgáni-  
co inerte.

21. Un procedimiento según la Reivindicación 19,  
realizado en presencia de 1 a 100 % de amoniaco, basado  
en el peso de p,p'-metilendianilina.

10 22. Un procedimiento según la Reivindicación 19,  
en el que la presión parcial de hidrógeno está compren-  
dida entre 2000 y 5500 libras/pulgada<sup>2</sup> (141 y 387 kg/cm<sup>2</sup>),  
la temperatura varía entre 200 y 245°C, el catalizador  
se encuentra presente en cantidades que oscilan entre 0,01  
15 y 1,0 % calculado como rutenio y basado en el peso de  
p,p'-metilendianilina y el catalizador está moderado con  
0,5 a 10 % del compuesto básico de metal alcalino.

23. Un procedimiento según la Reivindicación 22,  
en el que el catalizador es rutenio sobre alúmina.

20 24. Un procedimiento según la Reivindicación 22,  
en el que el compuesto básico de metal alcalino está se-  
leccionado entre el grupo formado por carbonato sódico,  
hidróxido sódico y metóxido sódico.

25 25. Un procedimiento según la Reivindicación 22,  
realizado en presencia de un disolvente líquido orgánico



1 inerte.

26. Un procedimiento según la reivindicación 1 que consiste en someter una mezcla de estereoisómeros de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) que no se encuentra a la -  
5 concentración de equilibrio de la 4,4'-metilendi(ciclohexi-  
lamina) estereoisomérica a la acción del hidrógeno gaseoso, a una presión comprendida entre 500 y 15.000 libras/pulga-  
da<sup>2</sup> (35 y 1052 kg/cm<sup>2</sup>) y a una temperatura comprendida en-  
tre unos 150 y 300°C, en presencia de 0,001 a 10 % en peso  
10 de un catalizador de rutenio, calculado como rutenio y ba-  
sado en el peso de la 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), es-  
tando soportado dicho catalizador de rutenio sobre un mate-  
rial seleccionado entre el grupo formado por carbonato cálcico, los óxidos de las tierras raras y sus mezclas.

15 27. Un procedimiento según la reivindicación 26, caracterizado por llevarlo a cabo en un disolvente orgáni-  
co líquido inerte.

28. Un procedimiento según la reivindicación 26  
20 caracterizado por llevarlo a cabo en presencia de 1 a 500%  
de amoníaco basado en el peso inicial de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina).

29. Un procedimiento según la reivindicación 26,  
en el que la presión parcial de hidrógeno está comprendida  
entre 2000 y 5500 libras/pulgada<sup>2</sup> (141 y 387 kg/cm<sup>2</sup>), y -  
25 la temperatura está comprendida entre unos 200°C y 245°C.



1969

1

30. Un procedimiento según la reivindicación 29, caracterizado por llevarlo a cabo en un disolvente orgánico líquido inerte.

5

31. Un procedimiento según la reivindicación 29, en el que dicho catalizador está soportado sobre carbonato cálcico.

10

32. Un procedimiento según la reivindicación 29, en el que dicho catalizador está soportado sobre un material seleccionado entre el grupo formado por los óxidos de las tierras raras y sus mezclas.

15

33. Un procedimiento según la reivindicación 29, en el que el catalizador se encuentra presente en cantidades que oscilan entre 0,01 y 1,0 % en peso, calculado como rutenio y basado en el peso de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina).

20

34. Un procedimiento según la reivindicación 29, caracterizado por realizarlo en presencia de 1 a 500 % de amoníaco, basado en el peso inicial de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina).

25

35. Un procedimiento según la reivindicación 1, que consiste en someter una mezcla de estereoisómeros de --4,4'-metilendi(ciclohexilamina), que no se encuentra a la concentración de equilibrio de la 4,4'-metilendi(ciclohexilamina) estereoisomérica, a la acción del hidrógeno gaseoso, a una presión comprendida entre 500 y 15.000 libras/pulgada<sup>2</sup> (35 y 1052 kg/cm<sup>2</sup>), a una temperatura comprendida entre 150°C



1 y 300°C y en presencia de 0,001 a 10 % en peso de un cata-  
lizador de rutenio, calculado como rutenio y basado en el  
peso inicial de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina), estando -  
soportado dicho catalizador de rutenio sobre un material -  
5 seleccionado entre el grupo formado por alúmina, sulfato -  
bárico y kieselguhr y moderado con 0,1 a 15 % en peso de -  
un metal alcalino.

10 36. Un procedimiento según la reivindicación 35,  
caracterizado por llevarlo a cabo en un disolvente orgánico  
líquido inerte.

37. Un procedimiento según la reivindicación 35,  
caracterizado por llevarlo a cabo en presencia de 0,1 a --  
500 % de amoniaco, basado en el peso inicial de 4,4'-meti-  
lendi(ciclohexilamina).

15 38. Un procedimiento según la reivindicación -  
35, en el que el catalizador es moderado con un compuesto  
de metal alcalino seleccionado entre el grupo formado por  
los hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos y alcóxidos de so-  
dio y potasio, metóxido de litio y sodamida.

20 39. Un procedimiento según la reivindicación 35,  
en el que la presión parcial de hidrógeno está comprendida  
entre 2000 y 5500 libras/pulgada<sup>2</sup> (141 y 387 kg/cm<sup>2</sup>), la -  
temperatura varía entre 200 y 245°C y el catalizador está  
moderado con 0,5 a 10 % en peso de sodio.

25 40. Un procedimiento según la reivindicación 39,



1        caracterizado por llevarlo a cabo en un disolvente orgánico líquido inerte.

5        41. Un procedimiento según la reivindicación 39, caracterizado por llevarlo a cabo en presencia de 1 a 500 % de amoníaco, basado en el peso inicial de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina).

10        42. Un procedimiento según la reivindicación 39, en el que el catalizador está soportado sobre alúmina y se encuentra presente en cantidades que varían entre 0,01 y 1 %, calculado como rutenio y basado en el peso de 4,4'-metilendi(ciclohexilamina).

15        43. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 4,4'-METI--LENDI(CICLOHEXILAMINA).

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

20        Madrid, 28 de diciembre de 1.967

      BERNARDO UNGRIA  
      P.P.

25