



20 ABO, 1969

PATENTE DE INVENCION

ICI Case D.21196 - SPAIN.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
Clase C07/C08/D01
Subclase C/E/E

369084

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION, A PARTIR DE SALES DE UNA MEZCLA DE LOS ESTEREOISOMEROS DE 4,4'-DIAMINODICICLOHEXILMETANO CON ACIDOS DICARBOXILICOS, SALES CONTENIENDO UNA PROPORCION AUMENTADA DE LA SAL DEL ISOMERO TRANS-TRANS.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en: Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

El presente invento se refiere a la separación a partir de sales de mezclas de los isómeros del 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, aquellas sales conteniendo una proporción importante de la sal del isómero trans-trans.

5.



5. El 4,4'-diaminodieciclohexilmetano es un compuesto bien conocido que existe en tres formas isoméricas geométricas, la cis-cis, cis-trans y la trans-trans. Se lo designa comúnmente por la abreviación PACM y así se lo designará de aquí en adelante en esta descripción por resultar más conveniente.

10. El PACM se obtiene normalmente por hidrogenación catalítica del 4,4'-diaminodifenilmetano empleando una diversidad de catalizadores, por ejemplo el rutenio y sus compuestos, y se obtiene bajo la forma de una mezcla semisólida de los tres isómeros geométricos. La mezcla puede contener aproximadamente 50% del isómero trans-trans, constituyendo el resto el isómero cis-trans juntamente con una pequeña proporción, generalmente no más del 10%, del isómero cis-cis.

15. El isómero trans-trans del PACM es un valioso intermediario para la fabricación de polímeros y debido a la configuración geométrica de ese isómero resulta especialmente útil en la obtención de poliamidas apropiadas para la fabricación de fibras sintéticas.

20. Se han propuesto ya métodos para separar los isómeros geométricos del PACM, por ejemplo mediante cristalización en disolventes pero una proporción apreciable de isómeros trans-trans permanece siempre en la mezcla de los cis-cis y cis-trans.

25. Se ha encontrado ahora que cuando el

30.



5. PACM se encuentra bajo la forma de sus sales con ácidos dicarboxílicos y se lo somete a un simple lavado con agua, la sal insoluble remanente luego del tratamiento con agua contiene una cantidad incrementada de trans-trans y puede tanto ser aislada como tal o reconvertida por tratamiento con álcalis para dar un PACM de mayor contenido trans-trans.

10. Por lo tanto, de acuerdo con el presente invento se provee un procedimiento para separar; a partir de sales de una mezcla de los estereoisómeros del 4,4'-diaminodiciclohexilmetano con ácidos dicarboxílicos, sales que contienen una proporción incrementada de la sal del isómero trans-trans, y cuyo procedimiento comprende someter las sales originales a un lavado con agua y separar luego la sal sólida teniendo una proporción incrementada de la sal del isómero trans-trans, a partir de la fase líquida.

15. Las mezclas de los isómeros geométricos del PACM a las sales en las cuales puede aplicarse este procedimiento, pueden ser formadas de cualquier manera conveniente, por ejemplo, por reducción del 4,4'-diaminodifenilmetano. Las proporciones de los varios isómeros en una mezcla tal puede ser determinada aproximadamente a partir del punto de ebullición de la mezcla o por la aplicación de la técnica de la resonancia magnética nuclear.

20. Es así posible determinar la cantidad

25.

30.



de isómeros trans-trans presente antes y después del proceso de separación y determinar cuando isómero trans-trans obtenible ha sido separado.

Tales determinaciones se llevan normalmente a cabo sobre el PACM libre y no sobre las sales del mismo. El PACM libre puede ser fácilmente regenerado desde la sal mediante, por ejemplo, tratamiento con un álcali acuoso seguido por extracción con un disolvente orgánico.

5.

10.

Las sales de PACM empleadas en este procedimiento pueden ser sales obtenidas mediante cualquier ácido dicarboxílico, aún cuando aquellas sales obtenidas con ácidos dicarboxílicos que contienen un total de átomos de carbono superior a 6, incluyendo los átomos de carbono de los grupos carboxilo, resultan preferidas. El proceso es también, de preferencia, operado con sales de ácidos dicarboxílicos alifáticos.

15.

20.

Como ejemplos de ácidos dicarboxílicos pueden citarse a los ácidos α, ω -decanodioico, ácido α, ω -dodecanodioico, ácido succínico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido isoftálico.

25.

Un ácido dicarboxílico alifático particularmente preferido es el ácido α, ω -dodecanodioico; se ha encontrado posible con este ácido separar la mayoría de los isómeros trans-trans desde una mezcla de isómeros al tiempo que la mayoría de los isómeros cis-cis y cis-trans quedan detrás.

30.

20 ABO 1960



5. Las sales de este ácido en particular resultan entonces más selectivamente útiles que aquellas de otros ácidos y pueden ser empleadas no solo para simplemente separar isómeros con mayor contenido trans-trans, sino para producir PACM con un contenido de trans-trans prácticamente total.

10. Las sales de PACM que se emplean en este procedimiento pueden lograrse mediante cualquiera de los procesos convencionales, por ejemplo el PACM y el ácido dicarboxílico apropiado pueden ser reaccionados en un disolvente tal como el etanol, y la sal aislada luego del mismo mediante enfriamiento, filtración y secado.

15. El procedimiento de este invento puede realizarse mediante la simple agitación de una suspensión de la sal preferentemente bajo una forma física muy fina, en agua y a temperatura ambiente, eliminar luego el material sólido mediante, por ejemplo, filtración o centrifugación
20. y secar el sólido para dar una sal conteniendo una proporción incrementada de la sal del isómero trans-trans.

25. De preferencia, la sal se calienta en agua a una temperatura superior a los 50°C, se enfría la suspensión a temperatura ambiente y luego el sólido no disuelto se separa y se seca.

30. El procedimiento de este invento puede también realizarse empleando sales preparadas sin situ y en agua, de esta manera el PACM y el



5. ácido dicarboxílico apropiado pueden ser mezclados en agua, la suspensión calentada para asegurar la reacción que ha de formar la sal y luego la suspensión se enfría y la sal trans-trans enriquecida se aísla desde la parte acuosa.

10. En la preparación de una sal para ser empleada en este procedimiento, se ha encontrado conveniente la utilización de proporciones equimoleculares del ácido dicarboxílico y PACM, aún cuando proporciones inferiores o superiores del ácido dicarboxílico pueden también ser empleadas, si así se lo desea.

15. La temperatura a la cual las sales mezcladas se tratan con agua no es, necesariamente, crítica ni tampoco lo es la temperatura a la cual la sal insoluble rica en trans-trans es eliminada desde la fase acuosa, siendo fácilmente comprendido que ésto ha de ser, por lo menos en parte dependiente de la sal ácido dicarboxílica en particular que se emplee. Podrá apreciarse que este proceso depende de la menor solubilidad de las sales del isómero trans-trans comparada con las sales de los isómeros cis-cis y cis-trans, y que esta relación puede variar ligeramente de la sal de un ácido á otro, a temperaturas diferentes.

20.

25.

En el caso de la sal del ácido α , ω -dodecanodioico se ha encontrado conveniente separar la sal trans-trans a temperatura ambiente.

30. Si se desea, puede regenerarse el PACM libre desde una sal aislada con un contenido de



20 AGO. 1969

trans-trans incrementado, mediante tratamiento con una base tal como un hidróxido alcalino seguido por extracción con un disolvente.

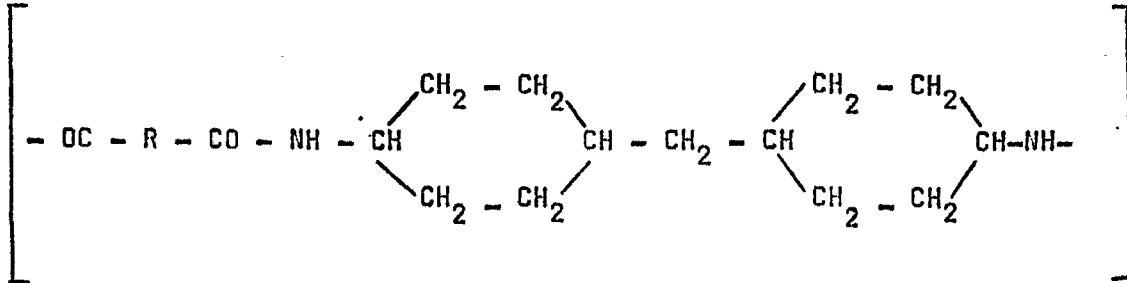
5. La cantidad de agua a ser empleada puede variar conforme a la sal empleada en particular y la temperatura a la cual la sal rica en trans-trans debe separarse de la parte acuosa. También puede variar de acuerdo al hecho de desear la obtención de una sal con isómero trans-trans prácticamente puro, o si solamente se desea enriquecer en algún grado el componente trans-trans.
- 10.

- Este procedimiento puede ser empleado tanto para la separación de una sal del isómero trans-trans del PACM prácticamente pura o para separar una mezcla de sales de isómeros enriquecida respecto del isómero trans-trans. Luego de la separación de la sal trans-trans prácticamente pura o del material enriquecido en trans-trans,
- 15.
- 20.
- desde el agua los licores acuosos pueden ulteriormente ser tratados para regenerar PACM con un contenido incrementado de cis-trans. Cuando se ha separado la sal del isómero trans-trans prácticamente pura es posible por esta adición del presente procedimiento, obtener un producto ulterior que es, esencialmente, el isómero cis-trans.
- 25.

- La sal trans-trans enriquecida que se obtiene mediante este procedimiento puede ser empleada como un intermediario para la fabricación de poliamida, es decir, pueden ser convertidas por
- 30.

20 AGO 1961

calentamiento en una poliamida que contiene las unidades estructurales recurrentes de la fórmula



10. en la cual R es el resto del ácido dicarboxílico y el promedio del diaminodiciclohexilmetano es principalmente el isómero trans-trans. Alternativamente, la amina libre enriquecida en trans-trans puede ser regenerada y empleada en la preparación de poliamidas por reacción con ácidos dicarboxílicos o derivados formadores de amina de los mismos.

15.

20. La amina libre enriquecida en trans-trans regenerada desde la sal puede también ser convertida en el correspondiente di-isocianato mediante fosgenación, pudiendo entonces ser empleado este di-isocianato en la manufactura de poliuretano.

25. Tanto las poliamidas cuanto los poliuretanos arriba mencionadas presentan valiosas propiedades formadoras de fibra que son incrementadas por el enriquecimiento del isómero trans-trans en el promedio de diaminodiciclohexilmetano.

30. El invento, queda ilustrado, pero no limitado en los siguientes ejemplos, en los cua-



les todas las partes y porcentajes se encuentran expresados en peso excepto donde se manciene lo contrario.

Ejemplo 1 (sal hecha in situ, y en agua).

5. Una mezcla de PACM (conteniendo aproximadamente 34% de isómero trans-trans) (21 partes), ácido α, ω -dodecanodioico (23 partes) y agua (480 partes) fue calentada a 90-95°C con agitación y mantenida así durante 2 horas. Algún sólido permaneció en suspensión. La mezcla fue enfriada, filtrada, y la torta de filtro fue secada.
- 10.

Peso de la sal seca purificada = 15,2 partes.

34,5% del

total de sólido cargado.

15. Una muestra del producto seco fué suspendido en agua, basificada y el PACM fue extraído en cloroformo, la solución de cloroformo fue secada, filtrada, y examinada por espectroscopía de R.M.N. Se encontró que el PACM tenía por lo menos 97% de isómero trans-trans.
- 20.

Ejemplo 2

25. Una muestra de la sal del ácido α, ω -dodecanodioico del PACM fué obtenida disolviendo PACM (34% trans-trans) (21 partes), ácido α, ω -dodecanodioico (23 partes) en etanol caliente (224 partes), enfriando, filtrando y secando para dar 37,6 partes = 86% de sólidos totales cargados.

30. Se suspendieron 20 partes de esta sal de PACM en agua (300 partes), se calentó a ebulli-



5. ción, enfrió y filtró. La torta del filtro fué secada para dar 8,5 partes de sólido. Esto fué basificado y extraído con cloroformo de la misma manera que en el Ejemplo 1. El PACM derivado se encontró por exámen de R.M.N., estar constituido por al menos 97% de isómeros trans-trans.

Ejemplo 3

10. Se hizo una mezcla de sal de ácido dodecanodioico de PACM a partir de PACM conteniendo 34% de isómero trans-trans y aislado para rendir 86% desde etanol, tal como en el Ejemplo 2. Se agitaron 13 partes de esta sal con 80 partes de agua a temperatura ambiente durante 2 horas. se filtró, lavó con 80 partes de agua y secó para dar 8 partes de sal purificada.

15. Esta fué basificada y extraída con cloroformo como en el Ejemplo 1. El PACM derivado se encontró por exámen de R.M.N., que contenía al menos 65% de isómero trans-trans.

20. Ejemplo 4

25. Una mezcla de ácido isoftálico, 16,6 partes, PACM (conteniendo aproximadamente 48% de isómero trans-trans) 21,0 partes, y agua, 230 partes, fué calentada con agitación a 90°C y mantenida durante una hora. Luego fué enfriada a una temperatura inferior a los 20°C y el sólido en suspensión fué filtrado. Este fué lavado dos veces en el filtro con 50 partes, cada vez, de agua fría y secado en un horno a 70°C. Se obtuvieron así 12,1 partes de isoftalato de PACM equivalente a 32,1%

30.



del total de sólido cargado.

5. Una muestra de este isoftalado de PACM se calentó con una solución acuosa de hidróxido de sodio a fin de descomponer la sal. La mezcla se enfrió, y el PACM liberado se extrajo con cloroformo. La solución de cloroformo fué secada y sometida a un análisis de R.M.N. Se encontró que el PACM disuelto era 95% de isómero trans-trans.

Ejemplo 5

10. Una mezcla de ácido ftálico, 16,6 partes, PACM (conteniendo aproximadamente 48% de isómero trans-trans) 21,0 partes, y agua, 230 partes, fué calentada con agitación a 90-95°C, y mantenida durante una hora. Se enfrió luego a 10°C
15. y el sólido en suspensión fue filtrado, lavado dos veces con 50 partes de agua fría y secado en un horno a 60°C. Se obtuvieron así 13,3 partes de ftalato de PACM, equivalente al 35,3% del total de sólidos cargado.
20. Se descompuso una muestra de este ftalato de PACM mediante hidróxido de sodio acuoso y el PACM liberado se extrajo mediante cloroformo. La solución de cloroformo fue secada y sometida a un análisis de R.M.N. Se encontró que el PACM
25. disuelto era de un contenido de isómero trans-trans del 96%.

Ejemplo 6

30. Una mezcla de ácido sebásico, 20,2 partes, PACM (conteniendo aproximadamente 34% de isómero trans-trans) 21 partes, y agua, 125 partes,



5. se calentó con agitación a 90-95°C manteniéndose la durante 2 horas. Fue luego enfriada a 15°C, el sólido en suspensión se filtró, lavó con 50 partes de agua fría y secó en un horno a 70°C. Se obtuvieron así 30 partes de sebasato de PACM, equivalente al 73% del total de sólidos cargado.

10. Una mezcla de este sebasato de PACM fue descompuesta mediante hidróxido de sodio acuoso y el PACM liberado se extrajo con cloroformo. La solución de cloroformo se secó y sometió a un análisis de R.M.N. Se encontró que el PACM disuelto era de un contenido de isómero trans-trans del 47%.

-N O T A-

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en: Inglaterra nº 31789/68 de 3 de julio de 1968 acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido

20. invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION, A PARTIR DE SALES DE UNA MEZCLA DE LOS ESTEREOISOMEROS DE 4,4'-DIAMINODICICLOHEXILMETANO CON ACIDOS DICARBOXILICOS, SALES CONTENIENDO

25. UNA PROPORCION AUMENTADA DE LA SAL DEL ISOMERO

30.



TRANS-TRANS, caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la separación a partir de sales de una mezcla de los estereoisómeros de 4,4'-diaminodieciclohexilmetano con ácidos dicarboxílicos, sales conteniendo una proporción aumentada de la sal del isómero trans-trans, caracterizado porque comprende someter las sales originales a un lavado con agua y separar luego la sal sólida que tiene una proporción incrementada de la sal del isómero trans-trans, a partir de la fase líquida.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las sales provienen de ácido dicarboxílicos cuyo contenido total de átomos de carbono es superior a 6, incluyendo los átomos de carbono de los grupos carboxílicos.

20. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las sales provienen de ácidos carboxílicos alifáticos.

20. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las sales provienen de un ácido α, ω -dodecanodioico.

25. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las sales de una mezcla de estereoisómeros de 4,4'-diaminodieciclohexilmetano con ácido dicarboxílico, se calientan en agua a una temperatura de 50°C, se enfrían a temperatura ambiente y el sólido sin disolver se separa y se seca.

30.



- 6a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las sales de los estereoisómeros del 4,4'-diaminodieciclohexilmetano se preparan in situ, en agua.
5. 7a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las sales provienen del ácido α, ω -dodecano-dioico, y la sal sólida que comprende una proporción de la sal del isómero trans-trans, se separa a partir de la fase líquida a temperatura ambiente.
10. 8a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se regenera 4,4'-diaminodieciclohexilmetano libre a partir de la sal aislada con un contenido aumentado de isómero trans-trans por tratamiento con una base seguido por extracción con un disolvente.
15. 9a.- Procedimiento para la separación, a partir de sales de una mezcla de los estereoisómeros de 4,4'-diaminodieciclohexilmetano con ácidos dicarboxílicos, sales conteniendo una proporción aumentada de la sal del isómero trans-trans, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.
20. 25.

Esta memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 AGO. 1969

Madrid,
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ AYOBO Y MODET
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO