



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	448271	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	26-5-76		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO		2-6-75		Estados Unidos
	583.017				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

64	TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR SELECTIVAMENTE UNA POLIALQUILENPOLIAMINA PREDOMINANTEMENTE NO CICLICA.	

71	SOLICITANTE (S)
TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
135 East 42nd Street, New York, New York 10017, Estados Unidos	

72	INVENTOR (ES)
MICHAEL EDWARD BRENNAN Y ERNEST LEON YEAKY, ambos de nacionalidad estadounidense, los cuales han cedido sus derechos a la compañía solicitante.	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU	

1                   Esta invención se refiere a la preparación de pro-  
ductos de polialquilenpoliamina predominantemente no cícli-  
cos y más especialmente a un procedimiento catalítico en  
fase líquida para la síntesis de poli(n-alquilenaminas)  
5                   predominantemente no cíclicas con bajo contenido en amina  
heterocíclica.

Hasta ahora, las polialquilenpoliaminas y espe-  
cialmente las polietilenpoliaminas, tales como dietilenti-  
amina, trietilentetramina y sus homólogos superiores así  
10                   como los homólogos sustituidos en los átomos de carbono han  
sido convenientemente producidas por reacción de un haluro  
de alquilo, v.g. dicloruro de etileno, con un compuesto  
amínico tal como amoniaco, etilendiamina y similares, a tem-  
peraturas y presiones elevadas. En términos generales, se  
15                   obtienen rendimientos relativamente altos de polietilenpo-  
liaminas predominantemente no cíclicas junto con rendimien-  
tos variables de aminas heterocíclicas, v.g. productos pipe-  
razínicos. Estos procedimientos, aunque empleados en gene-  
ral en toda la industria, presentan graves inconvenientes.

20                   Son inconvenientes ilustrativos de estos procedi-  
mientos las grandes cantidades de energía requerida para  
producir reactivos y los costosos procesos de recuperación.  
Las sales de hidrohhaluro resultantes del amoniaco y de las  
poliaminas deben someterse a neutralización cáustica para  
25                   obtener las poliaminas libres. La separación de las polia-

1 minas libres deseadas es difícil y la eliminación de los  
subproductos contaminantes, como el haluro de metal alcalino,  
es costosa. Además, los productos obtenidos contienen colorantes  
indeseables, que limitan el uso del material en aplicaciones en las  
5 cuales el color es crítico.

Existen varios procedimientos descritos en la bibliografía para preparar directamente polietileno-poli-  
aminas predominantemente no cíclicas mediante la reacción de  
condensación de un aminoalcohol y una amina alquilable, que  
10 no requiere neutralización del producto de reacción para obtener las poliaminas deseadas exentas de sales.

Por ejemplo, en la patente estadounidense n° 3.714.259 de Lichtenwalter y colaboradores, se describe un  
procedimiento catalítico para la preparación de polietileno-  
15 poliaminas inferiores tales como dietilentriamina, en el que una etilena-  
mina y una etanolamina se ponen en contacto en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrogenación  
constituído por óxidos de níquel, cobre, cromo y metales similares,  
en fase líquida y a una temperatura de 140 a 170°C.  
20 Mediante este procedimiento solamente se producen polietileno-  
poliaminas inferiores. Además, se requieren prolongados tiempos de  
reacción para obtener conversiones aceptables. Asimismo, cuando el  
procedimiento se lleva a cabo en condiciones que proporcionan una  
velocidad de conversión aceptable, la selectividad es sacrificada con la  
25 consiguiente pro

1 ducción de subproductos tales como piperazina y productos piperazínicos. La amina resultante también contiene cantidades considerables de hidroxilo, lo que constituye otro inconveniente.

5                   Ahora hemos descubierto un procedimiento catalítico mejorado mediante el cual pueden producirse polialquilen poliaminas predominantemente no cíclicas y preferiblemente poli(n-alquilenpoliaminas) por condensación de una alcanolamina con una alquilenamina en tiempos de reacción cortos y económicamente factibles. El procedimiento mejorado proporciona unos grados de conversión de las sustancias reaccionantes y una selectividad comparables o superiores a las obtenidas por procedimientos convencionales que requieren neutralización con un álcali, como se ha descrito antes. Sorprendentemente, se ha descubierto que la reacción de condensación puede llevarse a cabo en condiciones de transformación bastante severas tales como temperaturas superiores a unos 15 250°C en fase líquida, sin la esperada descomposición ni la excesiva formación de subproductos. Por ejemplo, es sabido 20 que las polialquilenpoliaminas, y especialmente los homólogos superiores de las etilenaminas tales como trietilentramina, tetraetilenpentamina, etc, son térmicamente degradables. Además, como se explica con más detalle en los ejemplos contenidos en esta memoria, se ha demostrado mediante 25 experimentos que la conversión total de sustancias reaccio-

1 nantes es drásticamente aumentada bajo estas condiciones de  
transformación mientras que la selectividad se mantiene  
sustancialmente en comparación con el uso de condiciones  
de transformación menos severas.

5 Aunque previamente se ha indicado que ciertos com-  
puestos de ácido fosfórico son eficaces como catalizadores  
para provocar reacciones de condensación entre varios tipos  
de aminas y aminoalcanoles, generalmente las condiciones de  
reacción son relativamente suaves y/o los centros de conden-  
10 sación son limitados. Por ejemplo, la patente estadounidense  
n°3.121.115 de Meuly describe un procedimiento para la  
aminoalquilación de ciertas aminas con un hidrógeno amínico  
sustituible, especialmente aminas aromáticas primarias y  
secundarias, que consiste en calentar la amina con un N-terc-  
15 aminoalcanol entre 150° y 250°C en fase líquida, con separa-  
ción continua del agua, en presencia de un compuesto de áci-  
do fosfórico. El procedimiento descrito requiere largos tiem-  
pos de reacción, un inconveniente antes mencionado, y el uso  
de un N-terc-aminoalcanol. Por lo tanto, hay una limitación  
20 sobre los productos formados y los posibles centros para que  
se produzca la reacción de condensación. Por el contrario,  
la reacción de alquilenamina-alcanolamina de esta invención  
permite la policondensación al mismo tiempo que es sorpren-  
dentemente selectiva para el producto lineal predominantemen-  
25 te no cíclico.

1

De acuerdo con los aspectos más amplios de la invención, las polialquilenpoliaminas predominantemente no cíclicas son selectivamente producidas directamente a partir de una alquilenamina y una alcanolamina mediante un procedimiento que consiste en poner en contacto la alquilenamina con la alcanolamina en presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de un compuesto de fósforo, a temperaturas comprendidas aproximadamente entre 250°C y 350°C, bajo una presión suficiente para mantener la mezcla esencialmente en fase líquida. Las polialquilenpoliaminas así producidas se recuperan después de la mezcla de reacción resultante.

5

10

15

De acuerdo con una realización, una n-alquilendiamina o un homólogo superior con dos grupos amino terminales primarios se pone en contacto con la correspondiente n-alcanolamina con un solo grupo hidroxilo primario y un grupo amino primario terminal para producir homólogos superiores de la n-alquilenpoliamina reaccionante.

20

De acuerdo con una realización preferida, la etilendiamina se pone en contacto con monoetanolamina para producir polietilenpoliaminas predominantemente no cíclicas tales como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y similares.

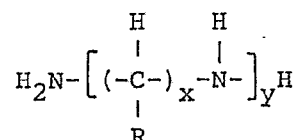
25

En pocas palabras, esta invención constituye un procedimiento mejorado para la síntesis de polialquilenpoli-

1 aminas predominantemente no cíclicas y de preferencia  
polietilénpoliaminas predominantemente lineales tales como  
dietilentriamina y homólogos superiores. El procedimiento  
inventivo consiste en poner en contacto una alquilenamina  
5 con grupos amino primarios y preferiblemente con un radical  
alquileno no ramificado, tal como etilendiamina, con una  
alcanolamina que contiene un radical hidroxilo primario o se-  
cundario y un grupo amino primario y preferiblemente con  
un radical alquileno no ramificado, en presencia de una can-  
10 tidad catalíticamente efectiva de un compuesto de fósforo.  
Las sustancias reaccionantes se ponen en contacto a una tem-  
peratura comprendida entre más de unos 250°C y unos 350°C,  
bajo una presión suficiente para mantener la mezcla de  
reacción esencialmente en fase líquida. Las polietilénpoli-  
15 aminas predominantemente no cíclicas producidas se recuperan  
directamente, por ejemplo por técnicas de destilación con-  
vencionales, con rendimientos de gran calidad, sin ningún  
requisito de neutralización por adición de álcali. El pro-  
cedimiento proporciona unos niveles de conversión acepta-  
20 bles en tiempos de reacción relativamente cortos, habitual-  
mente alrededor de 0,5 a 5 horas. Inesperadamente, la forma-  
ción de productos cíclicos tales como compuestos de piperazi-  
na, y de subproductos excesivamente ramificados es compara-  
ble o inferior a la cantidad normalmente obtenida en los  
25 procedimientos convencionales para la preparación de po-

1 dietilenpoliaminas donde se requiere un proceso de neutralización.

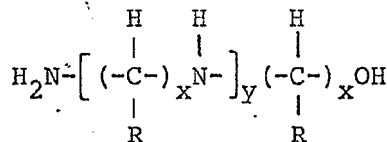
En general, las polialquilenpoliaminas que se producen de acuerdo con esta invención pueden ser descritas por la fórmula:



donde R es hidrógeno o un radical alquilo inferior, x es un número de 2 a 6 aproximadamente e y es un número de 2 a 6 aproximadamente. Son ejemplos de estos compuestos la di-propilentriamina, tributilentetramina, di-2-metiletientriamina, tri-2-etiletientetramina y similares. Esta lista es ilustrativa y no pretende ser exhaustiva de las polialquilenpoliaminas que pueden formarse.

La polialquilenpoliamina más preferida es una polietilenpoliamina que responde a la fórmula anterior, donde R es hidrógeno, x es 2 e y es un número de 2 a 5 aproximadamente. Son ejemplos de estos compuestos la dietilentriamina, la trietilentetramina, la tetraetilenpentamina y similares.

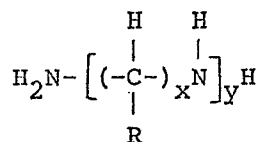
Las alcanolaminas que pueden emplearse generalmente en esta invención son las representadas por la fórmula:



1 donde R es hidrógeno o un radical alquilo inferior; x es un número de 2 a 6 e y es un número de 0 a 3 aproximadamente. La alcanolamina más preferida es una etanolamina que responde a la fórmula anterior, donde R es hidrógeno,  
5 x es 2 e y es de 0 a 3. Son ejemplos de estos compuestos la monoetanolamina, N-(2-aminoetil)etanolamina, etc.

El reactivo alquilenamina que puede ser utilizado de acuerdo con esta invención puede ser descrito por la fórmula general:

10



15

donde R es hidrógeno o un radical alquilo inferior, x es un número de 2 a 6 aproximadamente e y es un número de 1 a 4 aproximadamente. El reactivo alquilenamina más preferido es la etilendiamina.

20

Los compuestos de fósforo adecuados que pueden ser empleados son, por ejemplo, fosfatos de metales ácidos, compuestos de ácidos fosfórico y sus anhídridos, compuestos de ácido fosforoso y sus anhídridos, ésteres alquilfosfóricos o arilfosfóricos, ésteres alquilfosforosos o arilfosforosos, ácidos fosforosos y ácidos fosfóricos sustituidos con alquilo o arilo, monosales de metales alcalinos de ácido fosfórico, los análogos de los anteriores y mezclas de cualquiera de ellos.

25

1 Más especialmente, entre los fosfatos de metales  
ácidos se encuentran el fosfato de boro, el fosfato férrico,  
el fosfato de aluminio, etc.

5 Los compuestos de ácido fosfórico adecuados son  
los ácidos fosfóricos acuosos o anhidros tales como ácido  
ortofosfórico, ácido pirofosfórico, ácido metafosfórico  
y ácidos fosfóricos condensados como los ácidos polifosfó-  
ricos. Por consiguiente, un ejemplo de un ácido fosforoso  
adecuado es el ácido ortofosforoso.

10 Además, pueden emplearse como catalizadores en el  
procedimiento de la invención cualquier éster fosfórico o  
fosforoso monoalquílico, dialquílico o trialquílico o arílico que se  
encuentre en el mercado. Asimismo, pueden utilizarse los  
bi(fosfatos) y los ésteres fosfóricos secundarios como los  
15 descritos en la patente estadounidense 3.869.526 y 3.869.527,  
respectivamente. Preferiblemente, los ésteres alquílicos in-  
feriores empleados son los de 1 a unos 8 átomos de carbono  
por grupo alquilo. Los ésteres arílicos preferidos contie-  
nen alrededor de 6 a 20 átomos de carbono y pueden contener  
20 un grupo fenilo o un grupo alquilfenilo.

Además, los ácidos fosfóricos o ácidos fosforosos  
sustituídos con alquilo o arilo adecuados, que pueden ser  
empleados como catalizadores, son los ácidos alquilfosfó-  
nicos, ácidos arilfosfónicos, ácidos alquilfosfínicos y  
25 ácidos arilfosfínicos. Preferiblemente, estos ácidos contie

1           nen grupos alquilo o arilo de 1 a unos 8 átomos de carbono  
en cada grupo alquilo y alrededor de 6 a 20 átomos de car-  
bono en cada grupo arilo.

5           Son ejemplos específicos de ácidos fosforosos y  
fosfóricos sustituidos con alquilo y arilo que pueden ser  
utilizados de acuerdo con esta invención los ácidos fenil-  
fosfínico, etilfosfínico, fenilfosfínico, naftafosfínico y  
metilfosfínico. Son ejemplos de los ésteres de ácidos alquil-  
y aril-fosforosos y fosfóricos el fenilfosfonato de metilo,  
10    fenilfosfonato de dimetilo, fenilfosfinato de metilo, naf-  
tafosfinato de etilo y metilfosfonato de propilo.

15           Los compuestos de fósforo antes mencionados no  
constituyen una lista exhaustiva de los que pueden ser  
empleados como material catalítico en el procedimiento de  
esta invención. Estos materiales se indican para especificar  
los tipos de compuestos de fósforo que hemos encontrado es-  
pecialmente eficaces como catalizadores. Pero de los com-  
puestos y tipos de compuestos mencionados, preferimos em-  
plear especialmente aquéllos que han resultado más reacti-  
vos bajo las condiciones de transformación de la invención.  
20    Estos compuestos especialmente preferidos son el fosfato de  
boro, ácido ortofosfórico acuoso y anhidro, ácido polifos-  
fórico, fosfato de aluminio, fosfato férrico, ácido orto-  
fosforoso acuoso y anhidro, fosfito de trietilo, fosfato  
25    de trietilo y fosfito de dietilo, para citar algunos. Sola-

1 mente se requiere una cantidad catalíticamente efectiva.  
del compuesto de fósforo para efectuar la reacción de con-  
densación entre las sustancias reaccionantes que da lugar  
a la formación de polietileno poliaminas predominantemente  
5 no cíclicas y esencialmente exentas de sal, con buenos ren-  
dimientos.

La cantidad de compuesto de fósforo empleada como  
catalizador en el procedimiento de la invención es algo empí-  
rica y puede variar ampliamente de acuerdo con la reactivi-  
10 dad, las sustancias reaccionantes presentes y las condicio-  
nes particulares de reacción empleadas. Habitualmente esta  
cantidad catalítica está comprendida aproximadamente entre  
0,01 y 10,0 % en peso, sobre la cantidad de alcanolamina pre-  
sente y preferiblemente el catalizador se emplea en una pro-  
15 porción de alrededor de 0,4 a 5,0 % en peso, sobre la can-  
tidad de alcanolamina.

Cualquiera de los compuestos de fósforo antes  
mencionados puede ser empleado como catalizador del procedi-  
miento ya sea solo, en combinación con uno de los otros com-  
20 puestos de fósforo mencionados o en combinación con compues-  
tos ácidos como ácido bórico y similares. Estos últimos com-  
puestos ácidos son generalmente ineficaces como catalizado-  
res por sí mismos en el procedimiento inventivo.

De acuerdo con una realización considerablemente  
25 preferida, la monoetanólamina y la etilendiamina se ponen en

1 íntimo contacto por mezcla. Después la mezcla se calienta  
en presencia del compuesto de fósforo a una temperatura de  
unos 250 a unos 350°C y preferiblemente a una temperatura  
de unos 275 a unos 325°C, bajo una presión suficiente pa-  
5 ra mantener la masa de reacción en fase líquida, que normal-  
mente oscila entre unas 200 y unas 2500 psig (14 y 175 kg/  
cm<sup>2</sup> manométricos). Se deja que la reacción transcurra a la  
temperatura empleada hasta que se consigue el grado deseado  
de conversión. Preferiblemente la reacción se lleva a cabo  
10 bajo estas condiciones durante un periodo de tiempo sufi-  
ciente para conseguir una conversión total de las sustancias  
reaccionantes comprendida aproximadamente entre el 10 % y  
el 75 %, que habitualmente es del orden de unas 0,5 a 5,0  
horas.

15 La etilendiamina y la monoetanolamina se utilizan  
en unas relaciones molares comprendidas aproximadamente en-  
tre 1:2 y 5:1. Preferiblemente, la relación molar es de 1:1  
a 2:1.

20 Generalmente el procedimiento de la invención pue-  
de ser llevado a cabo de forma discontinua o continua, em-  
pleando técnicas continuas y discontinuas muy conocidas y  
aparatos convencionales. Cuando el procedimiento se lleva  
a cabo continuamente, preferimos emplear unas velocidades  
25 espaciales de las sustancias reaccionantes a 0,1 a 4 apro-  
ximadamente y de preferencia de 0,5 a 1,5 gramos aproxima-

1 damente de sustancias reaccionantes totales por mililitro de volumen total del reactor y por hora.

5 En estos procesos de reacción continua, el catalizador de fósforo antes descrito puede ser empleado como corriente de alimentación solo o en mezcla con una corriente de alimentación de la sustancia reaccionante o puede ser empleado como catalizador de lecho fijo en el sistema de reactor continuo. Hablando en general, estos catalizadores de lecho fijo están constituidos por el catalizador de fósforo soportado sobre un material como sílice, sílice-alúmina, 10 alúmina, tierra de diatomeas, etc, convencionalmente empleado como materiales de relleno inertes del reactor. Estos catalizadores soportados en un lecho fijo y los procedimientos para su preparación son muy conocidos en la técnica y existen muchos en el mercado. 15

No es crítico controlar la cantidad de agua de reacción presente durante el calentamiento de las sustancias reaccionantes y el catalizador, por ejemplo separándola a medida que se forma. Habitualmente preferimos retener el agua 20 en la zona de reacción y separarla de la masa de reacción durante la recuperación de las polialquilenpoliaminas predominantemente no cíclicas.

Las polialquilenpoliaminas predominantemente no cíclicas deseadas pueden ser fácilmente recuperadas de la masa producida en la reacción por procedimientos convencio- 25

1       nales, tales como destilación, sin dificultad. Por ejemplo,  
la masa producto de reacción puede ser directamente destila-  
da o inicialmente filtrada para separar una pequeña canti-  
5       dad de sólidos formados que habitualmente son complejos de  
sales amónicas y catalizador de fósforo y después destila-  
da. Las polialquilenpoliaminas deseadas pueden ser después  
independientemente recogidas en la parte superior en forma  
exenta de sal. Estos procedimientos de recuperación por des-  
10       tilación son muy conocidos en la técnica y, por lo tanto, no  
serán especialmente descritos aquí.

Se observará que las sustancias reaccionantes de  
partida, tales como las alcanolaminas inferiores, pueden ser  
producidas in situ por reacción catalizada de amoniaco con,  
por ejemplo, el correspondiente alquilendiol y/o epóxido.  
15       Análogamente, las alquilenaminas inferiores pueden ser pro-  
ducidas a partir de amoniaco y la correspondiente alcanol-  
amina. Así, de acuerdo con esta invención, las polialquilen-  
poliaminas pueden ser producidas a partir de los materiales  
básicos, por ejemplo, un óxido de alquileno y amoniaco.  
20       Aunque es posible, este procedimiento no es el preferido.  
Por lo tanto, se prefiere que las alcanolaminas y/o las  
alquilendiaminas deseadas sean inicialmente preparadas, aisla-  
das e introducidas en el procedimiento de esta invención en  
las cantidades deseadas de acuerdo con la misma.

25       Una ventaja notable de esta invención reside en

1

el hecho de que las alquilenpoliaminas inferiores, después de la separación, por ejemplo por destilación fraccionada, pueden ser devueltas a la zona de reacción para experimentar una nueva reacción con las alcanolaminas, produciendo así más cantidad de los productos superiores. Los expertos en la técnica observarán inmediatamente las muchas formas de obtener selectivamente la mezcla producto deseada mediante el uso de sustancias reaccionantes, condiciones de reacción, técnicas de reciclado y similares.

5

10

Los siguientes ejemplos ilustran la naturaleza del procedimiento inventivo pero no se pretende que sean limitativos del mismo. Por razones de brevedad, las sustancias reaccionantes empleadas y los productos obtenidos se dan frecuentemente en abreviatura en los siguientes ejemplos y tablas. Las abreviaturas de los compuestos son:

15

- MEA - Monoetanolamina
- AEEA - N-(2-aminoetil)etanolamina
- HEP - N-(2-hidroxietil)piperazina
  
- EDA - Etilendiamina
- DETA - Dietilentriamina
- AEP - N-(2-aminoetil)piperazina
- TETA - Trietilentetramina
- TEPA - Tetraetilenpentamina
  
- PEHA - Pentaetilenhexamina

20

25

1

Isómeros TETA:

NTEA - Nitrilotrisetilamina

TETA - Trietilentetramina

DiAEP - Diaminoetilpiperazina

5

PEEDA - Piperazinoetiletildiamina

Isómeros TEPA:

AETETA - 4-Aminoetiltriethylentetramina

TEPA - Tetraetilénpentamina

AEPEEDA - Aminoetilpiperazinoetiletildiamina

10

PEDETA - Piperazinoetildietilentriamina

EJEMPLO 1

15

En un autoclave de acero inoxidable de 1 litro de capacidad, purgado con nitrógeno y seco, provisto de medios de agitación, se introduce una solución de 305,4 g (5,0 moles) de monetanolamina y 150,2 g (2,5 moles) de etilendiamina. Después se añaden a la solución 15,3 g (0,14 moles; 5,0 % en peso y 2,8 % en moles, sobre la monoetanolamina) de fosfato de boro comercial. El contenido del autoclave se barre con nitrógeno, se calienta a 275°C durante un periodo de una hora y 20 minutos con lo que la presión aumenta hasta 310 psig (22 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) y después se mantiene durante 2,0 horas a 274-278°C bajo una presión de 310-475 psig (22-33 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). Después de enfriar a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción pesa 456,0

25

que representa una recuperación del 96,9 % en peso de la

1 carga total. El producto de reacción líquido se analiza  
después por cromatografía de gas-líquido (CGL, área %) que indica que contiene 2,9 de productos ligeros (constituidos por la mayor parte del agua y amoniacó), 24,0 de  
5 etilendiamina, 44,2 de monoetanolamina, 1,6 de piperazina, 13,7 de dietilentriamina, 5,5 de N-(2-aminoetil)etanolamina, 1,7 de N-(2-aminoetil)piperazina y/o N-(2-hidroxi-  
etil)piperazina, 5,7 de isómeros de trietilentetramina y 0,7 de isómeros de tetraetilenpentamina. La conversión de  
10 las sustancias reaccionantes es del 24,0 % para la etilendiamina, del 34,1 % para la monoetanolamina y del 31,8 % para las sustancias reaccionantes totales.

#### EJEMPLO 2

15 En el equipo de reacción descrito en el Ejemplo 1 se cargan 400,0 g de una solución acuosa de etilendiamina (al 91 % en peso de etilendiamina y 9 % en peso de agua; 6,1 moles de etilendiamina) y 20,0 g (0,18 moles, 3,0 moles por ciento) de fosfato de boro, se barre con nitrógeno y se calienta a una temperatura de 275-280°C bajo una presión  
20 de 525-560 psig (37-39 kg/cm<sup>2</sup> manométricos), durante 2,0 horas. El análisis de la mezcla de reacción líquida por cromatografía de gas-líquido, después de enfriar a la temperatura ambiente, indica que la etilendiamina es la única poliamina presente lo que supone que no se ha producido nin  
25 guna reacción.

1

### EJEMPLO 3

5

10

15

20

Empleando el equipo de reacción y las etapas de transformación descritas en el Ejemplo 1, se mezclan 400,0 g (6,7 moles) de etilendiamina (al 99,0 % en peso como mínimo) y 20,0 g (0,18 moles, 2,69 moles por ciento) de fosfato de boro y se calienta a 300-301°C bajo una presión de 650-675 psig (46-47 kg/cm<sup>2</sup> manométricos), durante 2,0 horas. Este experimento se repite empleando la misma cantidad de etilendiamina a excepción de que se utilizan respectivamente fosfato de aluminio y fosfato férrico como material catalizador, siendo realizados cada uno de estos últimos experimentos a 325°C y durante el mismo tiempo de calefacción. No se observó ninguna reacción en ninguno de los experimentos y se recuperó una etilendiamina con un 99,9 % en peso de pureza de cada mezcla de reacción, según se determinó por cromatografía de gas-líquido. Los resultados de estos experimentos y del descrito en el Ejemplo 2 ilustran la necesidad de emplear un material alquilante tal como un compuesto de etanolamina o etilenglicol en el procedimiento de la invención.

### EJEMPLO 4

25

Empleando el procedimiento y el equipo de reacción descritos en el Ejemplo 1, se calienta a unos 305°C una solución de 214,0 g (3,50 moles) de monoetanolamina, 193,6 g (3,22 moles) de etilendiamina, 16,4 g de agua y

1 10,7 g (2,8 moles por ciento, 5,0 % en peso, sobre la mono-  
etanolamina) de fosfato de boro y se mantiene durante 2,0  
horas bajo una presión de 600-825 psig (42-58 kg/cm<sup>2</sup> mano-  
métricos). El análisis del efluente líquido producto de la  
5 reacción por cromatografía de gas-líquido indica que con-  
tiene (CGL, área %): 16,9 de productos ligeros (16,2 % en  
peso de agua determinada por valoración de Karl-Fischer),  
26,4 de etilendiamina, 14,3 de monoetanolamina, 2,2 de pipe-  
razina, 0,3 de sustancias desconocidas, 20,2 de dietilen-  
10 triamina, 1,0 de N-(2-aminoetil)etanolamina, 3,2 de N-(2-  
aminoetil)piperazina, 0,1 de sustancias desconocidas, 11,2  
de isómeros de trietilentetramina (TETA), (84,8 % de compues-  
tos no cíclicos), 0,4 de sustancias desconocidas, 3,5 de  
isómeros de tetraetilenpentamina (TEPA) (82,8 % no cícli-  
15 ca) y 0,3 A % de pentaetilenhexamina (PEHA) y materiales  
más pesados. Se determinó que el grado de conversión era  
del 42,3 % para la etilendiamina, 70,9 % para la monoetanol-  
amina y 55,4 % para las sustancias reaccionantes totales.

20 El producto de reacción líquido también se des-  
tiló, con lo que se recogieron respectivamente fracciones  
de isómeros TETA e isómeros TEPA. Se determinó que las  
fracciones TETA y TEPA contenían 83,4 % y 74,2 % de produc-  
tos no cíclicos.

25 La relación porcentual de no cíclicos de los isó-  
meros TETA y de los isómeros TEPA para ambos análisis CGL

1 del efluente de reacción y de las fracciones destiladas  
fueron calculados respectivamente utilizando la siguiente  
fórmula:

Para los isómeros TETA:

5 
$$\% \text{ de no cíclicos} = \frac{\text{NTEA} + \text{TETA}}{\text{isómeros TETA totales}} \times 100$$

Para los isómeros TEPA:

$$\% \text{ de no cíclicos} = \frac{\text{AETETA} + \text{TEPA}}{\text{isómeros TEPA totales}} \times 100$$

10 Este ejemplo ilustra la selectividad del procedimiento  
de la invención en la obtención de altos rendimientos  
de polietileno poliaminas predominantemente no cíclicas.  
Además, no se detectaron ni éter bi-aminoetílico ni N-(2-hi-  
droxietil) dietilentriamina por análisis cromatográfico de  
gas-líquido, lo que ilustra todavía más la selectividad  
15 del procedimiento.

#### EJEMPLO 5

Empleando el procedimiento general y el equipo  
de reacción descritos en el Ejemplo 1, se realizaron varias  
operaciones empleando diversas temperaturas y diferentes  
20 relaciones molares de las sustancias reaccionantes monoeta-  
nolamina y etilendiamina, como se indica en la siguiente  
Tabla I. A excepción de las indicadas, las operaciones se  
realizaron empleando 5,0 % en peso (2,8 moles por ciento)  
de fosfato de boro comercial, calculado sobre la monoetanol  
25 amina presente. Todas las operaciones se realizaron mante-

1 niendo la temperatura indicada durante un periodo de tiempo de 2,0 horas y los productos se analizaron por cromatografía de gas-líquido.

5 Los resultados de la Tabla I muestran la selectividad del procedimiento de la invención para la preparación de polietilenpoliaminas predominantemente no cíclicas, cuando se emplean las relaciones molares de aminoalcohol a amina y las temperaturas indicadas. Las operaciones núms. 7-9 también ilustran la eficacia del fosfato de aluminio y del fosfato férrico como catalizadores en el procedimiento.

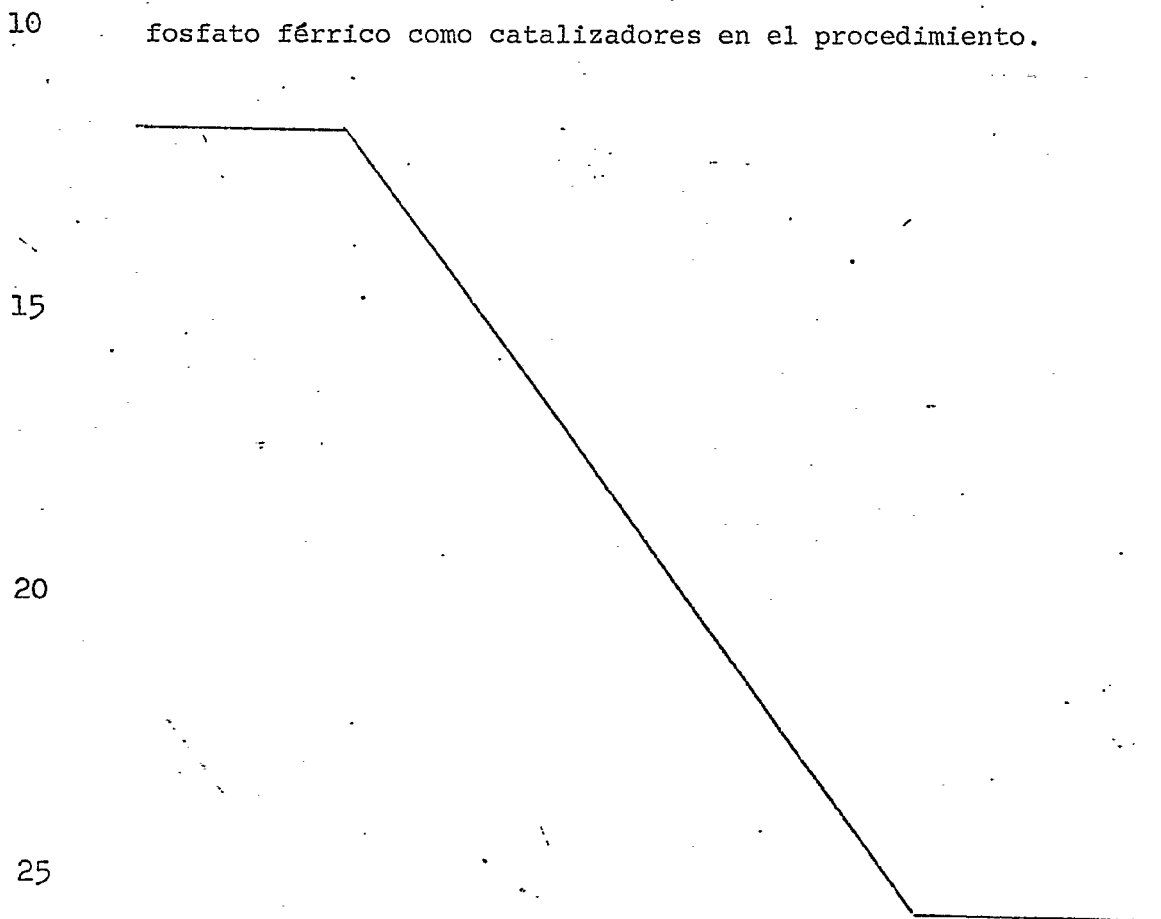


TABLA I

(OGL A %, calculado exento de productos ligeros-EDA-NEA)

NEA/EDA, Op. relación n° molar	Temp. °C	Presión psig (kg/cm <sup>2</sup> )	Conver- sión, % azina	DETA	AEEA	AEP- HEP	TEPA (% NC) (1)	TEPA (% NC)	PEHA <sup>+</sup> (1)
1	275	390-390 (27-27)	9,0	1,1	87,7	5,6	1,1	4,5	-
2	301	575-625 (40-44)	29,9	2,3	71,5	1,1	1,9	19,8	3,4
3	274	390-410 (27-29)	23,0	2,8	68,7	10,3	1,8	15,9	0,5
4	300	500-775 (35-54)	52,8	3,8	52,3	1,4	4,7	26,8	9,3 (89,2)
5	275	340-490 (24-34)	38,5	5,4	45,3	11,6	6,3	23,9	6,9
6	302	500-1100 (35-77)	70,4	7,1	-29,6-	14,2	14,2	27,8	14,2
7(2)	301	500-520 (35-37)	10,9	13,5	49,0	28,8	1,9	1,9	-
8(2)	300	625-650 (44-46)	6,4	1,8	87,5	-10,7-	-	-	-
9(3)	300	625-650 (44-46)	6,7	1,6	82,8	-14,0-	1,6	-	-

(1) Porcentaje de no cíclicos (2) 5,0 % en peso (2,5 moles por ciento) de fosfato de aluminio, calculado sobre la monoetanolamina (3) 5,0 % en peso (2,0 moles por ciento) de fosfato férrico, calculado sobre la monoetanolamina.

1

TABLA I

(CGL A %, calculado exento de productos)

Op. n°	MEA/EDA, relación molar	Temp. °C	Presión psig (kg/cm <sup>2</sup> )	Conver- sión, %	(CGL A %, calculado exento de productos)					(1)	
					Piper- azina	DETA	AEEA	AEP- HEP	TEPA (% NC)		
5	1	0,5	275	390-390 (27-27)	9,0	1,1	87,7	5,6	1,1	4,5	-
	2	0,5	301	575-625 (40-44)	29,9	2,3	71,5	1,1	1,9	19,8	-
	3	1,0	274	390-410 (27-29)	23,0	2,8	68,7	10,3	1,8	15,9	-
10	4	1,0	300	500-775 (35-54)	52,8	3,8	52,3	1,4	4,7	26,8	(87,2)
	5	2,0	275	340-490 (24-34)	38,5	5,4	45,3	11,6	6,3	23,9	-
	6	2,0	302	500-1100 (35-77)	70,4	7,1	-29,6-		14,2	27,8	-
15	7(2)	2,0	301	500-520 (35-37)	10,9	13,5	49,0	28,8	1,9	1,9	-
	8(2)	1,0	300	625-650 (44-46)	6,4	1,8	87,5	-10,7-		-	-
	9(3)	1,0	300	625-650 (44-46)	6,7	1,6	82,8	-14,0-		1,6	-

(1) Porcentaje de no cíclicos (2) 5,0 % en peso (2,5 moles por ciento) de fosfat nolamina (3) 5,0 % en peso (2,0 moles por ciento) de fosfato férrico, calculado

20

25

ado exento de productos ligeros-EDA-MEA)

A	AEP-		TEPA (% NC) (1)		PEHA <sup>+</sup>	
	HEP	TEPA (% NC) (1)	TEPA (% NC) (1)	PEHA <sup>+</sup>		
1	1,1	4,5	-	-	-	
2	1,9	19,8	-	3,4	-	
3	1,8	15,9	-	0,5	-	
4	4,7	26,8	(87,2)	9,3	(89,2)	1,6
5	6,3	23,9	-	6,9	-	0,3
	14,2	27,8	-	14,2	-	5,7
3	1,9	1,9	-	-	-	1,9
10,7-	-	-	-	-	-	-
14,0-	1,6	-	-	-	-	-

es por ciento) de fosfato de aluminio, calculado sobre la monoeta-  
fato férrico, calculado sobre la monetanolamina.

1

EJEMPLO 6

Se realizaron varias operaciones empleando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, donde se calentaron soluciones equimoleculares de monoetanolamina y etilendiamina en presencia de cantidades variables de catalizador de fosfato de boro, a una temperatura de 300°C, bajo presiones de 500-950 psig (35-67 kg/cm<sup>2</sup> manométricos), durante varios periodos de tiempo indicados en la siguiente Tabla II. El producto de reacción líquido de cada operación, después de enfriado a la temperatura ambiente, fué analizado por cromatografía de gas-líquido (CGL, área %, exento de productos ligeros-etilendiamina-monoetanolamina), encontrándose también los resultados en la siguiente Tabla II.

Los resultados de la Tabla II indican que pueden emplearse diferentes proporciones de catalizador fosfato de boro en el procedimiento de esta invención. Además, comparando la Operación n°3 con las Operaciones núms. 1 y 2 y la Operación n°5 con la Operación n°4 se observa que los intentos de aumentar el grado de conversión de las sustancias reaccionantes manteniéndolas a altas temperaturas durante mayores periodos de tiempo pueden dar lugar a una mayor formación de productos cíclicos.

25

TABLA II

(Productos (CCL A %, calculados exento de productos ligeros-EPA-MEA

Op. n°	Catalizador (1)		Tiempo de reacción, horas	Conver- sión to- tal, %	Piper- azina	AEEA		HEP		TEPA (% NC) (2)		PEHA *	
	% en peso	% en moles				DETA	AEEA	HEP	TEPA	TEPA (% NC)	PEHA	PEHA	
1(3)	5,0	2,8	2,0	52,8	3,8	52,3	1,4	4,7	26,8	(87,2)	9,3	(89,2)	1,6
2	5,0	2,8	2,0	59,0	4,6	48,1	1,3	6,8	26,5	(86,0)	9,4	(81,4)	2,0
3	5,0	2,8	3,0	62,2	5,8	47,3	0,4	9,7	28,0	(65,9)	7,9	-	-
4	2,5	1,4	2,0	39,5	4,4	60,5	3,0	5,1	23,0	(66,2)	3,0	-	-
5	2,5	1,4	3,0	44,1	5,2	57,2	0,9	6,6	25,6	(56,2)	4,3	-	-

(1) Calculado sobre MEA

(2) Porcentaje de no cíclicos

(3) Autoclave de 1 litro agitado; otras operaciones en autoclave rodante de 1400 ml

1

TABLA II

5

(Productos (CGL A %,

Op. n°	Catalizador (1)		Tiempo de reacción, horas	Conver- sión to- tal, %	Productos (CGL A %,)				
	% en peso	% en moles			Piper- azina	DETA	AEEA	AEP- HEP	T
1(3)	5,0	2,8	2,0	52,8	3,8	52,3	1,4	4,7	2
10 2	5,0	2,8	2,0	59,0	4,6	48,1	1,3	6,8	2
3	5,0	2,8	3,0	62,2	5,8	47,3	0,4	9,7	2
4	2,5	1,4	2,0	39,5	4,4	60,5	3,0	5,1	2
5	2,5	1,4	3,0	44,1	5,2	57,2	0,9	6,6	2

(1) Calculado sobre MEA

15 (2) Porcentaje de no cíclicos

(3) Autoclave de 1 litro agitado; otras operaciones en autoclave rodante de 140

20

25

A II

(Productos (CGL A %, calculados exento de productos ligeros-EDA-MEA

---

<u>Piper-</u> <u>azina</u>	<u>DETA</u>	<u>AEEA</u>	<u>AEP-</u> <u>HEP</u>	<u>TETA</u>	<u>(% NC) (2)</u>	<u>TEPA</u>	<u>(% NC) (2)</u>	<u>PEHA</u> *
3,8	52,3	1,4	4,7	26,8	(87,2)	9,3	(89,2)	1,6
4,6	48,1	1,3	6,8	26,5	(86,0)	9,4	(81,4)	2,0
5,8	47,3	0,4	9,7	28,0	(65,9)	7,9	-	-
4,4	60,5	3,0	5,1	23,0	(66,2)	3,0	-	-
5,2	57,2	0,9	6,6	25,6	(56,2)	4,3	-	-

---

en autoclave rodante de 1400 ml

---

EJEMPLO 7

1 En un autoclave de 1 litro provisto de medios de agi-  
tación se cargan 458,0 g (7,5 moles) de monetanolamina junto  
con 5,0 % en peso (2,8 moles por ciento) de fosfato de boro,  
5 calculado sobre la monoetanolamina presente. El autoclave se  
purga con nitrógeno, se cierra herméticamente y después la  
mezcla se calienta a 275°C durante 2,0 horas, bajo una pre-  
sión de 290-560 psig (20-39 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). El análisis  
de la masa producto de reacción enfriada indica que se ha obte-  
10 nido un 46,3 % de conversión de la monoetanolamina. La masa  
de reacción contiene 15,8 % en peso de agua y, como se deter-  
mina por cromatografía de gas-líquido (CGL área %) 53,7 de mo-  
noetanolamina, 2,9 de piperazina, 9,9 de dietilentriamina/N-  
(2-aminoetil)etanolamina, 6,3 de N-(2-aminoetil)piperazina/N-  
15 (2-hidroxietil)piperazina y 11,3 de aminas superiores y pro-  
ductos de condensación que se parecen a las polietilenpolia-  
minas superiores pero que contienen muchos picos adicionales  
en esa zona del cromatograma. Se repite la reacción empleando  
la misma cantidad de monoetanolamina y de catalizador fosfa-  
20 to de boro con la excepción de que la mezcla de reacción se  
calienta a 300°C durante 2,0 horas bajo 475-1400 psig (33-  
98 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). El análisis de la masa producto de  
reacción indica que se ha obtenido una conversión completa  
de la monoetanolamina y que el producto de reacción contiene  
25 los siguientes rendimientos de materiales: 10,6 de piperazina,

1 9,9 de productos desconocidos, 20,2 de AEP/HEP y 57,1 de condensados superiores.

5 Los experimentos de este ejemplo ilustran el requisito de emplear un compuesto amínico alquilable en el procedimiento de la invención. Ponen de manifiesto que exponiendo un compuesto de etanolamina solo a las condiciones del proceso de la invención se obtienen rendimientos muy bajos, o nulos, de las polietilenpoliaminas no cíclicas deseadas.

#### EJEMPLO 8

10 Se realizó una serie de operaciones empleando el procedimiento del Ejemplo 1, donde se calentaron a 300°C unas soluciones equimoleculares de monoetanolamina y etilendiamina, durante 2,0 horas y bajo la presión autógena, en presencia de cantidades variables de compuestos de fósforo como catalizadores, citados en la siguiente Tabla III. Como puede  
15 verse, los catalizadores empleados en estas operaciones fueron fosfato de boro, ácido ortofosfórico al 85 %, ácido ortofosfórico sobre soporte de sílice y mezclas de ácidos ortofosfórico al 85 % y bórico. Salvo cuando se indica en la Ta-  
20 bla III, las operaciones se realizaron en un autoclave rodante de 1400 ml. El efluente producto de reacción líquido de cada operación fué analizado por cromatografía de gas-líquido (CGL área %) cuyos resultados, junto con el porcentaje de conversión total de las sustancias reaccionantes, se encuentran  
25 también en la siguiente Tabla III.

1                    Los resultados de la Tabla III ilustran la eficacia  
de diversas cantidades de diferentes tipos de compuestos de  
fósforo para preparar selectivamente polietilenpoliaminas  
predominantemente no cíclicas, a un grado de conversión  
5                    aceptable de las sustancias reaccionantes. Cuando se utiliza  
ácido bórico solo, es decir, sin el compuesto de fósforo,  
no se observa prácticamente ninguna reacción.

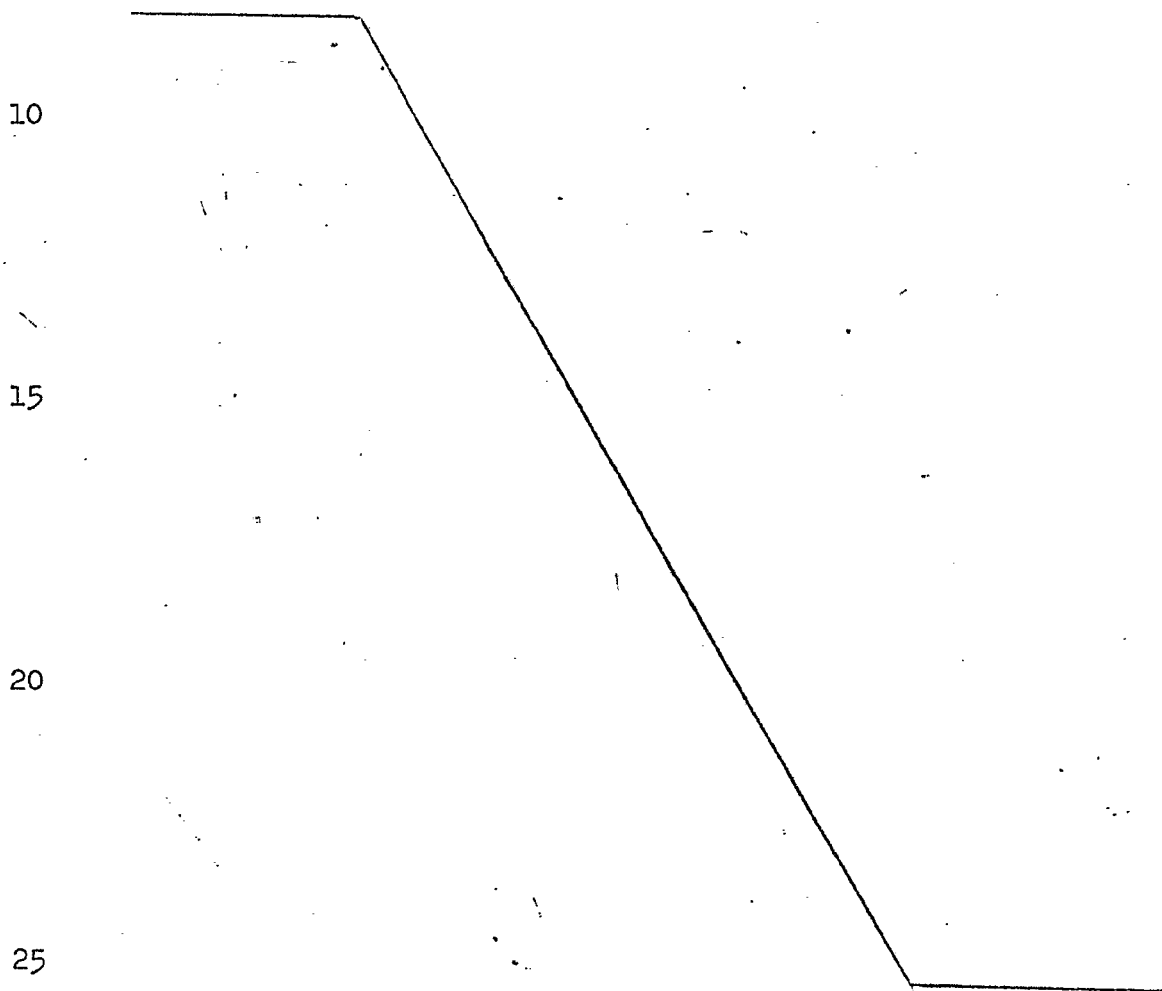


TABLA III

Productos (CCL A %, calculado exento de productos ligeros-EDA-MEA)

Op. n.º	Catalizador (moles)		Conversión total, %	Piperazina	AEP-HEP		TETA (& NC)		TETA (& NC) (1)	TETA (& NC) (1)	PEHA*	
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85 %	Acido bórico			DETA	HEP	TETA (& NC)	TETA (& NC)				
1	-	-	52,8	3,8	52,3	1,4	4,7	26,8	(87,2)	9,3	(89,2)	1,6
2	-	-	59,0	4,6	48,1	1,3	6,8	26,5	(86,0)	9,4	(81,4)	2,0
3	-	-	39,5	4,4	60,5	3,0	5,1	23,0	(66,2)	3,0	-	-
4	0,108	-	42,8	4,4	58,9	1,1	6,4	25,8	(80,7)	2,8	-	-
5	0,108(2)	-	65,3	6,6	51,2	0,0	9,6	29,5	(66,7)	2,4	-	-
6	0,054	-	45,5	4,2	54,7	2,5	4,9	24,1	(91,1)	8,1	-	1,2
7	0,054	-	43,2	4,0	53,8	3,7	4,7	23,5	(90,1)	7,4	(84,6)	2,4
8	-	-	51,2	5,2	64,5	0,0	6,4	23,7	(76,7)	-	-	-
9	-	-	45,7	5,2	50,1	0,7	7,7	25,7	(76,7)	8,2	(48,3)	0,2
10	0,108	0,108	47,5	5,2	57,7	0,0	8,5	26,3	(59,1)	1,8	-	-
11	0,108	0,108	59,5	5,0	46,4	1,0	7,9	26,6	(81,4)	8,8	(79,5)	2,5
12	0,108	0,072	53,6	4,6	-53,4-	-	7,8	25,7	(81,5)	6,3	(76,9)	0,4
13	0,108	0,036	48,8	3,7	-55,3-	-	6,9	25,2	(84,0)	7,1	(82,1)	0,7
14	0,108	0,144	56,7	4,6	49,4	0,2	6,8	26,5	(86,0)	9,6	(80,5)	1,4

(1) Porcentaje de no cíclicos

(2) Autoclave agitado de 1 litro

(3) Girdler (Chemical Inc.), 20 % en peso de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sobre sílice.

1

TABLA III

Op. n°	Catalizador (moles)			Conver- sión to- tal, %	Productos (CGL A %, calculado ex					
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85 %	Acido bórico	Otros		Piper- azina	DETA	AEEA	AEP- HEP	TETA( % NC)	(
5	-	-	BPO <sub>4</sub> (2) 0,108	52,8	3,8	52,3	1,4	4,7	26,8	(87,
	-	-	BPO <sub>4</sub> 0,108	59,0	4,6	48,1	1,3	6,8	26,5	(86,
	-	-	BPO <sub>4</sub> 0,054	39,5	4,4	60,5	3,0	5,1	23,0	(66,
10	0,108	-	-	42,8	4,4	58,9	1,1	6,4	25,8	(80,
	0,108(2)	-	-	65,3	6,6	51,2	0,0	9,6	29,5	(66,
	0,054	-	-	45,5	4,2	54,7	2,5	4,9	24,1	(91,
	0,054	-	-	43,2	4,0	53,8	3,7	4,7	23,5	(90,
	-	-	T-1563(3) 0,047	51,2	5,2	64,5	0,0	6,4	23,7	(76,
15	-	-	T-1510(3) 0,047	45,7	5,2	50,1	0,7	7,7	25,7	(76,
	0,108	0,108	-	47,5	5,2	57,7	0,0	8,5	26,3	(59,
	0,108	0,108	-	59,5	5,0	46,4	1,0	7,9	26,6	(81,
	0,108	0,072	-	53,6	4,6	-53,4-		7,8	25,7	(81,
	0,108	0,036	-	48,8	3,7	-55,3-		6,9	25,2	(84,
	0,108	0,144	-	56,7	4,6	49,4	0,2	6,8	26,5	(86,

(1) Porcentaje de no cíclicos

20

(2) Autoclave agitado de 1 Litro

(3) Girdler (Chemical Inc.), 20 % en peso de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sobre sílice.

25

I  
 (CGL A %, calculado exento de productos ligeros-EDA-MEA)

	AEP-		TEPA( % NC) (1)		TEPA ( % NC) (1)		PEHA *
	AEEA	HEP					
3	1,4	4,7	26,8	(87,2)	9,3	(89,2)	1,6
1	1,3	6,8	26,5	(86,0)	9,4	(81,4)	2,0
5	3,0	5,1	23,0	(66,2)	3,0	-	-
9	1,1	6,4	25,8	(80,7)	2,8	-	-
2	0,0	9,6	29,5	(66,7)	2,4	-	-
7	2,5	4,9	24,1	(91,1)	8,1	-	1,2
3	3,7	4,7	23,5	(90,1)	7,4	(84,6)	2,4
5	0,0	6,4	23,7	(76,7)	-	-	-
1	0,7	7,7	25,7	(76,7)	8,2	(48,3)	0,2
7	0,0	8,5	26,3	(59,1)	1,8	-	-
4	1,0	7,9	26,6	(81,4)	8,8	(79,5)	2,5
53,4-	7,8	25,7	(81,5)	6,3	(76,9)	0,4	
55,3-	6,9	25,2	(84,0)	7,1	(82,1)	0,7	
4	0,2	6,8	26,5	(86,0)	9,6	(80,5)	1,4

obre sílice.

1

EJEMPLO 9

5

10

Se realizaron varias operaciones adicionales empleando las mismas sustancias reaccionantes, las mismas cantidades, las condiciones de reacción y los procedimientos descritos en el Ejemplo 8, empleando varios compuestos de fósforo en cantidades variables como catalizadores, como indica la siguiente Tabla IV. En las Operaciones núms. 1 y 2, se empleó como catalizador ácido ortofosforoso acuoso al 30 %. En las Operaciones núms. 3 y 4, se emplearon mezclas de ácido ortofosforoso acuoso al 30 % y ácido bórico. La Tabla IV también contiene el porcentaje de conversión total de sustancias reaccionantes y el análisis de los productos de reacción resultantes por cromatografía de gas-líquido (CGL área %).

15

Los resultados de la Tabla IV indican además la amplia variedad de compuestos de fósforo eficaces en el procedimiento de la invención para la síntesis de polietilenpoliaminas predominantemente no cíclicas, a conversiones económicamente elevadas mientras se mantiene una gran linealidad del producto.

20

25

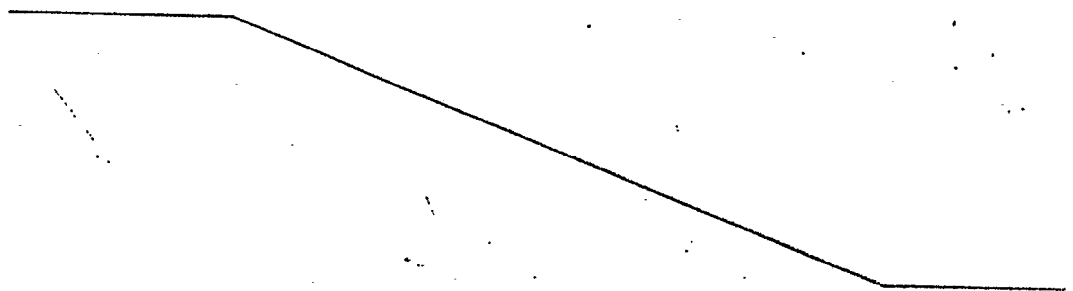


TABLA IV  
Productos (OGL A %, calculado exento de productos ligeros EDA-NEA)

Op. n°	Catalizador, (moles)			Conver- sión to- tal, %	AEP- IER	TEPA (% NC) (1)	TEPA (% NC) (1)	PEFA *		
	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> 30 %	Acido bórico	Otros							
1	0,108	-	-	38,0	53,2	4,6	5,1	23,7 (88,6)	7,5 (84,0)	1,6
2	0,054	-	-	38,5	56,8	3,6	4,4	23,4 (92,3)	6,4 (90,5)	0,6
3	0,108	0,108	-	48,6	45,8	2,6	7,1	25,2 (81,8)	8,8 (77,2)	2,6
4	0,108	0,072	-	36,1	56,6	1,6	5,1	24,5 (89,7)	7,3 (82,6)	-
5	-	-	0,100 (2)	34,6	50,8	0,0	10,4	-	5,0	-
6	-	-	0,100 (3)	26,5	63,0	2,7	6,4	16,0	0,4	-
7	-	-	0,100 (4)	66,4	35,3	1,2	13,9	28,8 (46,8)	8,8	-
8	-	-	0,100 (5)	45,7	-64,1-	-	4,6	21,3 (87,5)	5,6 (82,6)	0,2
9	-	-	0,100 (6)	60,8	19,2 (7)	10,8	6,7	23,1 (81,4)	8,4 (78,0)	1,8
10	-	-	0,100 (8)	18,5	-72,1-	-	6,1	15,2	2,4	-
11	-	-	0,100 (9)	27,5	69,8	0,0	3,0	19,8	0,9	-
12	-	-	0,050 (10)	39,4	59,5	3,3	4,7	23,4 (91,2)	4,4 (73,4)	0,3

(1) Porcentaje de no cíclicos  
 (2) Acido fenilfosfónico  
 (3) Acido fenilfosfínico  
 (4) Acido polifosfórico  
 (5) Fosfito de trifenilo  
 (6) Fosfato de trifenilo  
 (7) 23,9 % de sustancias desconocidas no citadas  
 (8) KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>  
 (9) NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O  
 (10) Fosfito de dietilo

1

5

10

15

20

25

TABLA IV

Op. n°	Catalizador, (moles)			Conversión total, %	Productos (CGL A %, calculado exento)				
	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> 30 %	Acido bórico	Otros		Piperazina	DETA	AEEA	AEP-HEP	TETA (% N)
1	0,108	-	-	38,0	4,3	53,2	4,6	5,1	23,7 (8)
2	0,054	-	-	38,5	4,2	56,8	3,6	4,4	23,4 (9)
3	0,108	0,108	-	48,6	5,2	45,8	2,6	7,1	25,2 (8)
4	0,108	0,072	-	36,1	4,5	56,6	1,6	5,1	24,5 (8)
5	-	-	0,100 (2)	34,6	13,8	50,8	0,0	10,4	10,4
6	-	-	0,100 (3)	26,5	8,7	63,0	2,7	6,4	16,0
7	-	-	0,100 (4)	66,4	6,3	35,3	1,2	13,9	28,8 (4)
8	-	-	0,100 (5)	45,7	3,7	-64,1-	-	4,6	21,3 (8)
9	-	-	0,100 (6)	60,8	4,5	19,2 (7)	10,8	6,7	23,1 (8)
10	-	-	0,100 (8)	18,5	4,2	-72,1-	-	6,1	15,2
11	-	-	0,100 (9)	27,5	5,6	69,8	0,0	3,0	19,8
12	-	-	0,050 (10)	39,4	4,4	59,5	3,3	4,7	23,4 (9)

(1) Porcentaje de no cíclicos

(2) Acido fenilfosfónico

(3) Acido fenilfosfínico

(4) Acido polifosfórico

(5) Fosfito de trifenilo

(6) Fosfato de trifenilo

(7) 23,9 % de sustancias desconocidas no citadas

(8) KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(9) NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O

(10) Fosfito de dietilo

v  
 GL A %, calculado exento de productos ligeros EDA-MEA)

	AEEA	AEP- HEP	TEPA (% NC) (1)		TEPA (% NC) (1)		PEHA*
2	4,6	5,1	23,7	(88,6)	7,5	(84,0)	1,6
8	3,6	4,4	23,4	(92,3)	6,4	(90,5)	0,6
8	2,6	7,1	25,2	(81,8)	8,8	(77,2)	2,6
6	1,6	5,1	24,5	(89,7)	7,3	(82,6)	-
8	0,0	10,4	10,4	-	5,0	-	-
0	2,7	6,4	16,0	-	0,4	-	-
3	1,2	13,9	28,8	(46,8)	8,8	-	-
-64,1-	4,6		21,3	(87,5)	5,6	(82,6)	0,2
(7) 10,8	6,7		23,1	(81,4)	8,4	(78,0)	1,8
-72,1-	6,1		15,2	-	2,4	-	-
3	0,0	3,0	19,8	-	0,9	-	-
5	3,3	4,7	23,4	(91,2)	4,4	(73,4)	0,3

EJEMPLO 10

1  
5  
10  
15  
Empleando el equipo de reacción y los procedimientos generales descritos en el Ejemplo 1, una solución de 229,0 g (3,75 moles) de monoetanolamina y 225,0 g (3,75 moles) de etilendiamina se mezcla con 6,25 g (0,054 moles; 2,3 % en peso y 1,4 moles por ciento, sobre el MEA), de ácido fosfórico al 85 % y se calienta a 250°C bajo una presión de 225-225 psig (16-16 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) durante 2,0 horas. El análisis del producto de reacción por cromatografía de gas-líquido (CGL área %) indica que se ha obtenido una conversión de las sustancias reaccionantes totales de solamente el 4,7 %. Los productos de reacción son 95,0 de dietilentriamina, 2,5 de piperazina y 2,5 de N-(2-aminoetil)etanolamina. No se forman polietilenpoliaminas superiores, v.g. trietilentetramina, tetraetilenpentamina, etc.

20  
25  
Los resultados de este ejemplo ilustran que el procedimiento de la invención puede ser realizado a 250°C en fase líquida. Sin embargo, una comparación de los resultados de este ejemplo con los de los ejemplos anteriores pone de manifiesto el drástico aumento de la conversión obtenido empleando las condiciones de transformación más severas de la invención al mismo tiempo que se mantiene una gran linealidad del producto para conseguir un procedimiento comercial económicamente factible. Como demuestra este ejemplo, no se forma ninguna polietilenpoliamina superior.

1

EJEMPLO 11

5

10

15

20

25

Empleando un autoclave rodante de 1400 ml y los procedimientos generales descritos en el Ejemplo 1, se realizaron varias operaciones para poner de manifiesto la eficacia de diversos tipos de catalizadores que contienen fosfato de boro preparado por diferentes métodos y depositado sobre varios materiales de soporte y mezclas de fosfato de boro y fosfato de aluminio en el procedimiento de la invención. Todas las operaciones se realizaron calentando soluciones equimoleculares de monetanolamina y etilendiamina en presencia de 5,0 % en peso, sobre la MEA presente, de catalizador a 300°C y bajo la presión autógena, durante 2,0 horas. El tipo de catalizador empleado y los resultados analíticos, determinados por cromatografía de gas-líquido (CGL área %), se encuentran en la siguiente Tabla V.

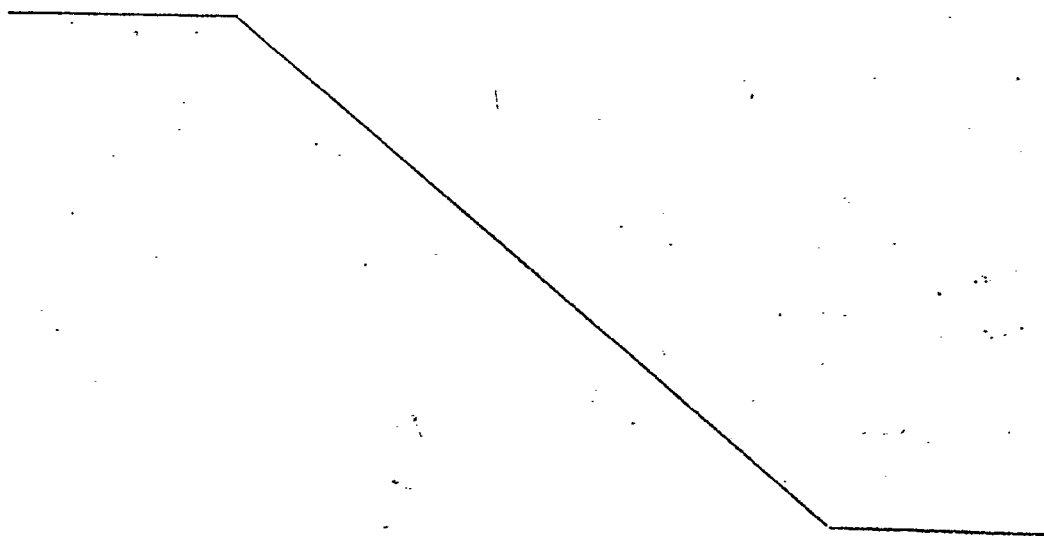


TABLA V

Productos (CGL A %, exentos de productos ligeros-EDA-MEA)

Op. n°	Catalizador	Conversión total, %	Piper-azina	DETA	AEEA	AEP-HEP	TETA (% NC) (1)	TEPA (% NC) (1)	PEHA *
1	BPO <sub>4</sub> (2)	58,3	4,7	44,2	2,0	7,4	26,0 (82,7)	10,2 (78,0)	3,5
2	BPO <sub>4</sub> (3)	54,9	4,1	51,7	2,5	5,0	26,0 (87,5)	9,0 (86,5)	0,9
3	BPO <sub>4</sub> (4) sobre soporte	53,4	7,2	51,1	0,5	7,5	25,9 (80,4)	6,1 -	0,3
4	BPO <sub>4</sub> (5)	52,3	14,0	49,7	2,7	10,7	15,8 (69,2)	1,2 -	-
5	BPO <sub>4</sub> (6)	43,5	9,7	52,0	3,4	6,6	19,1 (86,9)	3,1 (70,0)	0,3

(1) Porcentaje de no cíclicos

(2) Tabletas de 3/16" (4,8 mm)

(3) Preparado en xileno a partir de cantidades equimoleculares de ácido bórico y fosfórico (85 %) de acuerdo con la patente italiana n°715.579 (1 de Octubre de 1966) (CA: 69, P53303 g)

(4) BPO<sub>4</sub> preparado con pescs equimoleculares al 46,0 % en peso, depositado sobre tierra de diatomeas Celite 408 (vendido por Johns-Manville Products Corporation) y calcinado a 1000°C durante 15,0 horas

(5) BPO<sub>4</sub> preparado en proporciones equimoleculares al 29,0 % en peso, depositado sobre carburo de silicio Carborundum CMT (vendido por Carborundum Co.) y calcinado a 1000-1060°C durante 15,0 horas

(6) BPO<sub>4</sub>/AlPO<sub>4</sub> al 50/50 en moles, calcinado a 400°C durante 16,0 horas.

1

TABLA V

Op. n°	Catalizador	Conversión total, %	Piper- azina	Productos (CGL A %, ex)			
				DETA	AEEA	HEP	TETA (% NC)
1	BPO <sub>4</sub> (2)	58,3	4,7	44,2	2,0	7,4	26,0 (82,7)
2	BPO <sub>4</sub> (3)	54,9	4,1	51,7	2,5	5,0	26,0 (87,5)
3	BPO <sub>4</sub> sobre soporte	53,4	7,2	51,1	0,5	7,5	25,9 (80,4)
4	BPO <sub>4</sub> (5)	52,3	14,0	49,7	2,7	10,7	15,8 (69,2)
5	BPO <sub>4</sub> (6)	43,5	9,7	52,0	3,4	6,6	19,1 (86,9)

10 (1) Porcentaje de no cíclicos  
 (2) Tabletas de 3/16" (4,8 mm)  
 (3) Preparado en xileno a partir de cantidades equimoleculares de  
 de acuerdo con la patente italiana n°715.579 (1 de Octubre de  
 (4) BPO<sub>4</sub> preparado con pesos equimoleculares al 46,0 % en peso, de  
 Celite 408 (vendido por Johns-Manville Products Corporation) y  
 horas  
 15 (5) BPO<sub>4</sub> preparado en proporciones equimoleculares al 29,0 % en pe  
 licio Carborundum CLT (vendido por Carborundum Co.) y calcinad  
 (6) BPO<sub>4</sub>/ALPO<sub>4</sub> al 50/50 en moles, calcinado a 400°C durante 16,0 h

20

25

oductos (CGL A %, exentos de productos ligeros-EDA-MEA)

<u>AEP- HEP</u>	<u>TETA (% NC) (1)</u>	<u>TEPA (% NC) (1)</u>	<u>PEHA *</u>
7,4	26,0 (82,7)	10,2 (78,0)	3,5
5,0	26,0 (87,5)	9,0 (86,5)	0,9
7,5	25,9 (80,4)	6,1 -	0,3
10,7	15,8 (69,2)	1,2 -	-
6,6	19,1 (86,9)	3,1 (70,0)	0,3

s equimoleculares de ácido bórico y fosfórico (85 %)  
579 (1 de Octubre de 1966) (CA: 69, P53303 g)

al 46,0 % en peso, depositado sobre tierra de diatomeas  
oducts Corporation) y calcinado a 1000°C durante 15,0

lares al 29,0 % en peso, depositado sobre carburo de si-  
ndum Co.) y calcinado a 1000-1060°C durante 15,0 horas  
400°C durante 16,0 horas.

1

EJEMPLO 12

5

En este ejemplo, se ponen en contacto monoetanolamina y etilendiamina en presencia de un compuesto de fósforo, en fase de vapor, a 250-400°C, para poner de manifiesto el contraste entre la fase de vapor y la fase líquida utilizada en esta invención.

10

15

Un reactor de flujo descendente, con un diámetro de 1" (25,4 mm) y conteniendo tabletas de 3/16" (4,8 mm) de catalizador fosfato de boro (vendido por The Harshaw Chemical Co., Division de Kewanee Oil Co., 1945 East 97th Street, Cleveland, Ohio 44106) se calienta con un horno eléctrico tubular. Se introduce en una corriente de nitrógeno una mezcla equimolecular de monoetanolamina y etilendiamina y se alimenta al reactor a la presión atmosférica y a temperaturas de 250-400°C. Las velocidades espaciales eran aproximadamente de 1,5-3,2 g/ml de catalizador/hora. El análisis del efluente indica que la etilendiamina es esencialmente inerte hasta que se ha consumido casi todo el MEA. Los productos resultantes son complejos y altamente cíclicos.

20

EJEMPLO 13

25

Empleando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se realizaron varias operaciones para la preparación de polietilenpoliaminas como productos de reacción por la reacción catalizada con fosfato de boro de diversas etanolaminas y etilenpoliaminas empleadas a varias relaciones molares,

1 indicadas en la siguiente Tabla VI. En cada operación, la  
mezcla de sustancias reaccionantes se calentó en presencia  
de 5,0 % en peso de fosfato de boro, calculado sobre la eta-  
nolamina presente, a la temperatura indicada, durante 2,0 ho-  
5 ras bajo la presión autógena. Los tipos de sustancias reac-  
cionantes, las relaciones molares, el porcentaje de conver-  
sión total y el análisis de la masa producto de reacción obte-  
nido por cromatografía de gas-líquido para cada operación se  
encuentran en la siguiente Tabla VI.

10 Los resultados de la Tabla VI ilustran la eficacia  
del procedimiento de la invención para sintetizar selectiva-  
mente y con altos rendimientos las polietilenpoliaminas prin-  
cipalmente no cíclicas, en especial las polietilenpoliaminas  
superiores, empleando varios tipos de compuestos de etanol-  
15 amina y de etilenpoliamina.

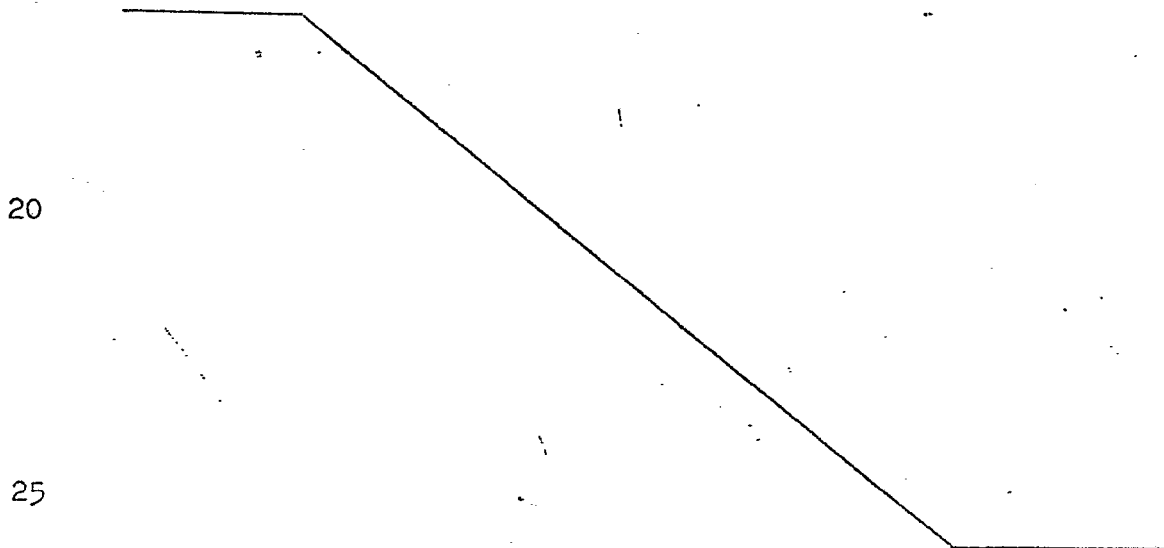


TABLA VI

Productos (CGL A %, exentos de ligeros-H<sub>2</sub>O-reactivos)

Sustancias reacc- cionantes (rela- ción to- ciones molares)	Productos (CGL A %, exentos de ligeros-H <sub>2</sub> O-reactivos)							Catali- zador, % en moles	Temp. °C	Presión kg/cm <sup>2</sup>		
	TEA	MEA	Pip.	DETA	AEEA	HEP	TEEA				TEPA	PEEA*
AEEA-EDA (1/4)	-	-	27,1	-	-	-	72,9 <sup>(1)</sup>	-	-	4,8	275	525-600 (37-42)
AEEA-EDA (1/2)	-	-	15,9	2,7	-	2,7	64,2 <sup>(2)</sup>	1,4	8,8	4,8	280-275	450-510 (32-36)
AEEA-EDA (1/1)	-	-	15,3	1,9	-	1,3	64,8 <sup>(3)</sup>	3,1	13,6	4,8	275	275-460 (19-32)
MEA-DETA (1/1)	7,2	-	4,7	-	1,1	11,4	55,0 <sup>(4)</sup>	18,3 <sup>(5)</sup>	0,30	2,8	302-300	300-625 (21-44)
AEEA-DETA (1/1)	-	-	23,3	-	-	8,1	28,3	40,4 <sup>(6)</sup>	-	4,8	275	225-500 (16-35)
MEA-AEEA-EDA (1/1/2)	-	-	15,0	24,2	-	9,2	42,8 <sup>(7)</sup>	8,6	-	3,8	277-300 <sup>(8)</sup>	590-775 <sup>(8)</sup> (39-54)

(1) % de no cíclicos: 86,8

(2) % de no cíclicos: 84,0

(3) % de no cíclicos: 72,3

(4) % de no cíclicos: 82,9

(5) % de no cíclicos: 57,6

(6) % de no cíclicos: 65,4

(7) % de no cíclicos: 65,7

(8) 1 hora a 280-277°C, 500-575 psig (35-40 kg/cm<sup>2</sup> manométricos); 1 hora a 300°C, 750-775 psig (53-54 kg/cm<sup>2</sup> manométricos).

1

TABLA VI

Productos (CGL A %, exentos de ligeros-H<sub>2</sub>O-reac

Sustancias reac- cionantes (rela- ciones molares)	Conver- sión to tal, %	AHP-							
		EDA	MEA	Pip.	DETA	AEFA	HEP	TEFA	TEPA
AEEA-EDA (1/4)	12,5	-	-	27,1	-	-	-	72,9 <sup>(1)</sup>	-
AEEA-EDA (1/2)	30,2	-	-	15,9	2,7	-	2,7	64,2 <sup>(2)</sup>	1,4
AEEA-EDA (1/1)	58,5	-	-	15,3	1,9	-	1,3	64,8 <sup>(3)</sup>	3,1
MEA-DETA (1/1)	42,0	7,2	-	4,7	-	1,1	11,4	55,0 <sup>(4)</sup>	18,3 <sup>(5)</sup>
AEEA-DETA (1/1)	35,7	-	-	23,3	-	-	8,1	28,3	40,4 <sup>(6)</sup>
MEA-AEEA-EDA (1/1/2)	43,6	-	-	15,0	24,2	-	9,2	42,8 <sup>(7)</sup>	8,6

(1) % de no cíclicos: 86,8

(2) % de no cíclicos: 84,0

(3) % de no cíclicos: 72,3

(4) % de no cíclicos: 82,9

(5) % de no cíclicos: 57,6

(6) % de no cíclicos: 65,4

(7) % de no cíclicos: 65,7

(8) 1 hora a 280-277°C, 500-575 psig (35-40 kg/cm<sup>2</sup> manométricos); 1 hora a 3

15

20

25

ABLA VI

tos de ligeros-H<sub>2</sub>O-reactivos)

EA	AHP- HEP	TETA	TEPA	PEHA *	Catali- zador, % en moles	Temp. °C	Presión kg/cm <sup>2</sup>
-	-	72,9 <sup>(1)</sup>	-	-	4,8	275	525-600 (37-42)
-	2,7	64,2 <sup>(2)</sup>	1,4	8,8	4,8	280-275	450-510 (32-36)
-	1,3	64,8 <sup>(3)</sup>	3,1	13,6	4,8	275	275-460 (19-32)
,1	11,4	55,0 <sup>(4)</sup>	18,3 <sup>(5)</sup>	0,80	2,8	302-300	300-625 (21-44)
-	8,1	28,3	40,4 <sup>(6)</sup>	-	4,8	275	225-500 (16-35)
-	9,2	42,8 <sup>(7)</sup>	8,6	-	3,8	277-300 <sup>(8)</sup>	500-775 <sup>(8)</sup> (35-54)

anométricos); 1 hora a 300°C, 750-775 psig (53-54 kg/cm<sup>2</sup> manométricos).

1

EJEMPLO 14

En este ejemplo se realizaron varias operaciones continuas para poner de manifiesto la aplicabilidad del concepto inventivo al procesado continuo. Las operaciones se realizaron haciendo pasar una corriente de alimentación equimolecular de monoetanolamina y etilendiamina a través de un reactor a presión continua de 500 ml, sobre un lecho fijo contenido de 475 ml de catalizador, a diferentes velocidades espaciales. Las operaciones se realizaron a varias temperaturas bajo una presión de 1500 psig ( $105 \text{ kg/cm}^2$  manométricos). El tipo de catalizador, la temperatura, la velocidad espacial, el porcentaje de conversión total y el análisis de la mezcla producida de reacción resultante por cromatografía de gas-líquido (CGL área %) para cada operación se encuentran en la siguiente Tabla VII.

5

10

20

25

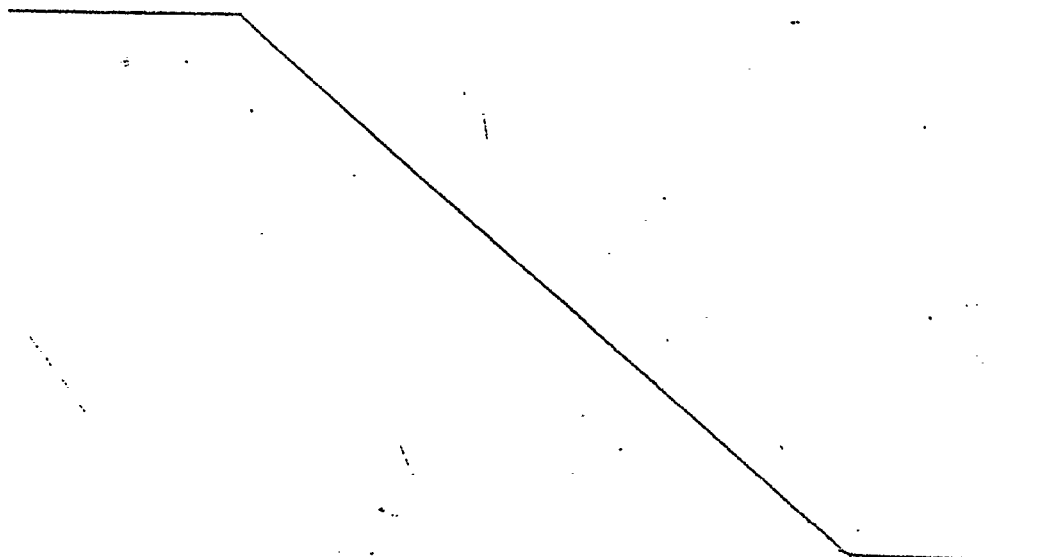


TABLA VII

Op. n°	Catalizador	Temp. °C	Velocidad parcial g/ml cat./h.	Conversión %	Productos (CGL A %, exento de ligeros-EDA-MEA)							
					Piperazina	DETA	AEPA	HEP	TETA	TEPA	PEHA*	
1	A	325	0,81	28,0	8,6	53,8	6,7	7,0	21,8	1,5	-	
2	A	352	1,06	46,0	10,4	29,6	2,2	11,7	22,7	13,4	6,8	
3	B	346	0,50	56,1	19,3	16,1	-	17,0	28,4	5,8	7,9	
4	C	300	0,56	35,4	8,5	71,7	-	6,5	13,2	-	-	
5	C	325	0,51	53,5	33,0	32,1	-	11,0	9,7	-	-	
6	D	300	0,53	75,3	14,2	14,8	-	32,0	34,4	-	-	
A	Girdler T-1563, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> al 20,0 % en peso sobre sílice, extruídos de 1/8" (3,2 mm)											
B	2/3 Girdler T-1510 (esferas 3/16" o 4,8 mm + 1/3 T-1563, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> al 20,0 % en peso sobre sílice)											
C	15,0 % en peso de BPO <sub>4</sub> sobre Carborundum CLT, 1/8 x 1/8" (3,2 x 3,2 mm)											
D	Davison SMR 7-4757, BPO <sub>4</sub> al 50,0 % en peso sobre sílice, diámetro de 0,156" (3,962 mm)											

1

TABLA VII

5

Op. n°	Catalizador	Temp. °C	Velocidad espacial g/ml cat./h.	Conversión total, %	Productos (CGL A)			I	
					Piperazina	DETA	AEEA		
1	A	325	0,81	28,0	8,6	53,8	6,7		
2	A	352	1,06	46,0	10,4	29,6	2,2	1	
10	3	B	346	0,50	56,1	19,3	16,1	-	1
	4	C	300	0,56	35,4	8,5	71,7	-	
	5	C	325	0,51	53,5	33,0	32,1	-	1
	6	D	300	0,53	75,3	14,2	14,8	-	3

A Girdler T-1563, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 20,0 % en peso sobre sílice, extru

15 B 2/3 Girdler T-1510 (esferas 3/16" o 4,8 mm + 1/3 T-1563, H<sub>3</sub>

C 15,0 % en peso de BPO<sub>4</sub> sobre Carborundum CLT, 1/8 x 1/8" (3

D Davison SMR 7-4757, BPO<sub>4</sub> al 50,0 % en peso sobre sílice, di

20

25

Productos (CGL A %, exento de ligeros-EDA-MEA)

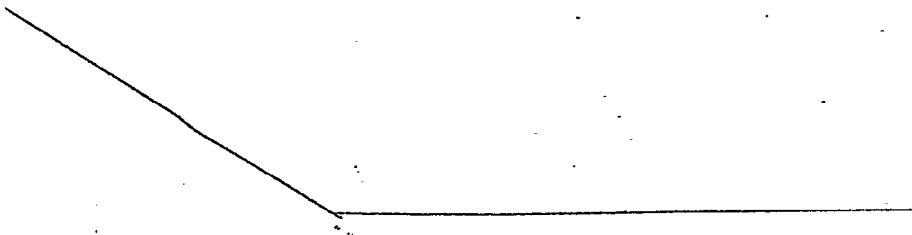
<u>er</u> <u>na</u>	<u>DETA</u>	<u>AEEA</u>	<u>AEP-</u> <u>HEP</u>	<u>TETA</u>	<u>TEPA</u>	<u>PEHA</u> *
	53,8	6,7	7,0	21,8	1,5	-
	29,6	2,2	11,7	22,7	13,4	6,8
	16,1	-	17,0	28,4	5,8	7,9
	71,7	-	6,5	13,2	-	-
	32,1	-	11,0	9,7	-	-
	14,8	-	32,0	34,4	-	-

sobre sílice, extruídos de 1/8" (3,2 mm)

+ 1/3 T-1563, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 20,0 % en peso sobre sílice)

MLT, 1/8 x 1/8" (3,2 x 3,2 mm)

sobre sílice, diámetro de 0,156" (3,962 mm).



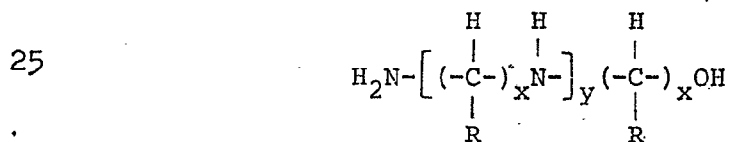
1 Aunque la invención ha sido explicada en relación con  
su realización preferida, se sobreentiende que diversas mo-  
dificaciones de la misma resultarán evidentes a los expertos  
en la técnica mediante la lectura de la memoria y se pretende  
5 cubrir estas modificaciones siempre que caigan dentro de los  
límites de las Cláusulas del apéndice.

Habiendo descrito la invención, se considera como una  
novedad y, por lo tanto, reclamamos como de nuestra propie-  
dad lo contenido en las siguientes:

10 REIVINDICACIONES

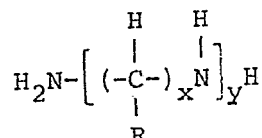
1. Un procedimiento para preparar selectivamente una  
polialquilenpoliamina predominantemente no cíclica, caracteri-  
zado por poner en contacto una alquilenamina que contiene dos  
grupos amino primarios con una alcanolamina que contiene un  
15 grupo amino primario y un grupo hidroxilo primario o secunda-  
rio, en presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de  
un compuesto de fósforo, a temperaturas comprendidas aproxima-  
damente entre 250°C y 350°C, bajo una presión suficiente pa-  
ra mantener la mezcla esencialmente en fase líquida y recupe-  
20 rar dicha polialquilenpoliamina de la mezcla de reacción re-  
sultante .

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-  
zado porque la alcanolamina está representada por la fórmula:



1        donde R es hidrógeno o un radical alquilo inferior; x es un  
número de 2 a 6 aproximadamente e y es un número de 0 a 3 apro-  
ximadamente.

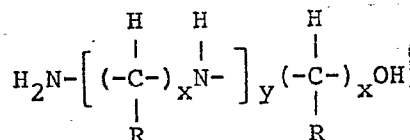
3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2,  
caracterizado porque la alquilenamina está representada por la  
5        fórmula general:



10        donde R es hidrógeno o un radical alquilo inferior, x es un  
número de 2 a 6 aproximadamente e y es un número de 2 a 6  
aproximadamente.

4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindi-  
caciones precedentes, caracterizado porque la alcanolamina es  
una etanolamina de fórmula:

15

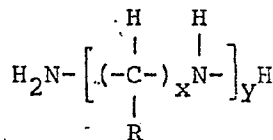


donde R es hidrógeno o un radical alquilo inferior, x es 2  
e y es de 0 a 3.

20

5. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones precedentes, caracterizado porque la alquilenamina  
es una etilenamina de fórmula:

25



1        donde R es hidrógeno o un radical alquilo inferior, x es 2  
e y es un número de 1 a 4 aproximadamente.

5        6. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones precedentes, caracterizado porque dicho compuesto  
de fósforo está seleccionado entre fosfatos de metales ácidos,  
compuestos de ácido fosfórico y sus anhídridos, compuestos  
de ácido fosforoso y sus anhídridos, ésteres fosfóricos al-  
quílicos o arílicos, ácidos fosforosos y ácidos fosfóricos sus-  
tituidos con alquilo o arilo, monosales de metales alcalinos  
de ácido fosfórico, los análogos tio de los anteriores y mez-  
clas de ellos.

10

7. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones precedentes, caracterizado porque dicho compuesto  
de fósforo se encuentra en una proporción de alrededor de 0,1  
a 10,0 % en peso, calculado sobre la cantidad de dicha alca-  
nolamino presente.

15

8. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones precedentes, caracterizado porque dicha alcanolami-  
na y dicha alquilenamina se ponen en contacto en una relación  
molar de 2:1 a 1:5 aproximadamente.

20

9. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones precedentes, caracterizado porque la presión osci-  
la entre 200 y 2500 psig (14 y 175 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) apro-  
ximadamente.

25

10. Se reivindica por último como objeto sobre el que  
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

1 UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR SELECTIVAMENTE UNA POLIALQUI-  
LENPOLIAMINA PREDOMINANTEMENTE NO CICLICA.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente Memoria descriptiva que consta de cuarenta y tres  
páginas mecanografiadas.

Madrid, 26 de Mayo de 1976

BERNARDO UNGRIA

P.P. 

10

15

20

25