

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) N.º	448409	(10) AT
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	31.5.76	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
583.018 682.823	2.6.75 3.5.76	estadounidenses
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIALQUILENOLPIAMINAS NO CICLICAS.		
(71) SOLICITANTE (ES)		
TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
135 East 42nd Street, New York New Yor, 10017, Estados Unidos.		
(72) INVENTOR (ES)		
Michael Edward Brennan; Philip Hotchkiss Mdss y Ernest Leon Yeakey, todos de nacionalidad estadounidenses.		
(73) TITULAR (ES)		
El mismo solicitante.		
(74) REPRESENTANTE		
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.		

1 Esta invención se refiere a la preparación de produc-
tos de polialquilenpoliamina predominantemente no cíclicos y
más especialmente a un procedimiento catalítico directo en
5 fase líquida para la síntesis de trialquilentetraminas predo-
minantemente no cíclicas y homólogos alquilénicos impares
superiores con bajo contenido en amina heterocíclica.

10 Hasta ahora, los compuestos de polialquilenpoliamina
y especialmente los compuestos de polietilenpoliamina como
dietilentriamina, trietilentetramina y sus homólogos superio-
res así como los homólogos sustituidos en los átomos de car-
bono han sido convencionalmente producidos por reacción de
un haluro de alquilo, v.g. dicloruro de etileno, con un com-
puesto amínico como amoniaco, etilendiamina y similares, a
15 temperaturas y presiones elevadas. En términos generales,
se obtienen rendimientos relativamente altos de compuestos
de polietilenpoliamina predominantemente no cíclicos junto
con rendimientos variables de aminas heterocíclicas, v.g. ma-
teriales piperazínicos. Estos procedimientos, aunque emplea-
dos en general en toda la industria, presentan graves incon-
20 venientes.

25 Son inconvenientes ilustrativos de estos procedimien-
tos las grandes cantidades de energía requeridas para produ-
cir los reactivos y los costosos procedimientos de recupera-
ción. Las sales hidrohuro de amonio resultantes y las poli-
aminas deben someterse a neutralización cáustica para obtener
las poliaminas libres. La separación de las poliaminas libres
deseadas es difícil y la eliminación de los subproductos con-
taminantes, como el haluro de metal alcalino, es costosa. Ade-
30 más, los productos obtenidos contienen colorantes indeseables,
que limitan el uso del material en las aplicaciones en las

1 aplicaciones en las cuales el color es crítico.

5 Existen varios procedimientos descritos en la bibliografía para preparar directamente polietilenpoliaminas predominantemente no cíclicas mediante una reacción de condensación de un aminoalcohol y una amina alquilable que no requiere neutralización del producto de reacción para obtener las poliaminas deseadas exentas de sal. Por ejemplo, véase la patente estadounidense 3.714.259.

10 También se ha descrito con anterioridad que ciertos compuestos de ácido fosfórico son eficaces como catalizadores para provocar las reacciones de condensación entre varios tipos de aminas y aminoalcoholes en general. Las condiciones de reacción son relativamente suaves y/o los centros de condensación son limitados. Véase por ejemplo la patente estadounidense 3.121.115 de Meuly que describe un procedimiento para la aminoalquilación de ciertas aminas con un hidrógeno amínico reemplazable, especialmente aminas aromáticas primarias y secundarias, que consiste en calentar la amina con un N-terc-aminoalcohol, entre 150 y 250°C, en fase líquida, con separación continua del agua y en presencia de un compuesto de ácido fosfórico.

25 Ahora hemos descubierto un procedimiento catalítico mejorado mediante el cual pueden producirse selectivamente polialquilenpoliaminas predominantemente no cíclicas y especialmente trialquilentetraminas y homólogos alquilénicos impares superiores tales como pentaalquilenhexaminas, como producto de condensación de un compuesto dióxico y preferiblemente un compuesto alquilendióxico con una alquilenamina, en tiempos de reacción cortos económicamente factibles. El

30 procedimiento mejorado permite conseguir unos grados de con-

1 versión de las sustancias reaccionantes y una selectividad
comparables o superiores a los obtenidos por los procedimien-
tos convencionales que requieren neutralización con un álca-
5 li, como se ha descrito antes. Además, la condensación a
alquilenaminas selectivas es posible mediante la elección de
los dioles apropiados.

Sorprendentemente, se ha descubierto que la reacción
de condensación puede llevarse a cabo en condiciones bastan-
te severas, tales como temperaturas superiores a unos 250°C
10 en fase líquida sin que se produzca la descomposición y la
excesiva formación de subproductos esperadas. Por ejemplo,
se sabe que las polialquilenpoliaminas y especialmente los ho-
mólogos superiores de las etilenaminas como trietilentetra-
mina, tetraetilenpentamina, etc, son térmicamente degrada-
15 bles. Además, la experiencia ha demostrado que la conversión
total de las sustancias reaccionantes es mejorada bajo estas
condiciones de transformación mientras que la selectividad
es prácticamente mantenida en comparación con el uso de con-
diciones de transformación menos severas.

20 El procedimiento de esta invención es también sorpren-
dente debido al descubrimiento de que la reacción en fase de
vapor en la que intervienen un compuesto de etilendiamina y
un alcohol polihídrico en presencia de un catalizador de sul-
fato de torio da solamente la correspondiente amina N-alqui-
25 lada y no las polialquilenpoliaminas. Véase, por ejemplo, la
patente estadounidense 3.732.311.

De acuerdo con los aspectos más amplios de esta inven-
ción, se producen selectivamente polialquilenpoliaminas pre-
dominantemente no cíclicas, directamente a partir de un com-
30 puesto de alquilenamina y un compuesto diólico, mediante un

1 procedimiento que consiste en poner en contacto la alquilen-
amina con el diol en presencia de una cantidad catalítica-
mente efectiva de una sustancia que contiene fósforo, a tem-
5 peraturas comprendidas aproximadamente entre 250°C y 350°C,
bajo una presión suficiente para mantener la mezcla esencial-
mente en fase líquida. Las polialquilenpoliaminas así produ-
cidas se recuperan después de la mezcla de reacción resul-
tante.

10 De acuerdo con una realización, se pone en contacto
una n-alquilendiamina con dos grupos amino primarios termi-
nales con el correspondiente n-alquilendiol con dos grupos
hidroxi primarios terminales para producir trialquilentetra-
minas u homólogos alquilénicos superiores impares.

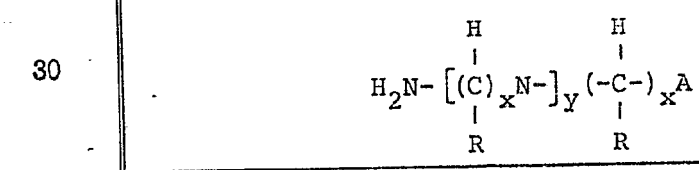
15 De acuerdo con una realización preferida, la etilen-
diamina se pone en contacto con monoetilendiol para produ-
cir polietilenpoliaminas predominantemente no cíclicas tales
como trietilentetramina y pentaetilenhexamina.

20 En pocas palabras, esta invención es un procedimien-
to mejorado para la síntesis de polialquilenpoliaminas pre-
dominantemente no cíclicas y de preferencia de polietilen-
poliaminas predominantemente lineales tales como trietilen-
tetramina y homólogos alquilénicos superiores impares. El
procedimiento de la invención consiste en poner en contacto
una alquilenamina con grupos amino primarios y preferiblemen-
25 te con un radical alquilenno ramificado, tal como etilen-
diamina, con un diol con radicales hidroxi primarios o se-
cundarios y preferiblemente con un radical alquilenno ra-
mificado, en presencia de una cantidad catalíticamente efec-
tiva de una sustancia que contenga fósforo. Las sustancias
30 reaccionantes se ponen en contacto a una temperatura compren-

1 dida aproximadamente entre más de 250°C y 350°C, bajo una
presión suficiente para mantener la mezcla de reacción esen-
cialmente en fase líquida. Las polietilenpoliaminas predomi-
nantemente no cíclicas producidas son recuperadas directa-
5 mente, por ejemplo por técnicas convencionales de destila-
ción, con grandes rendimientos, sin ninguna necesidad de
neutralizar por adición de un álcali. El procedimiento pro-
porciona unos niveles de conversión aceptables en tiempos de
reacción relativamente cortos, habitualmente alrededor de
10 0,5 a 5 horas. Inesperadamente, la formación de productos
cíclicos, como compuestos de piperazina y de productos exce-
sivamente ramificados es comparable o inferior a la cantidad
normalmente obtenida en los procedimientos convencionales
para la preparación de polietilenpoliaminas en los que se
requieren procesos de neutralización.
15

Una ventaja notable de esta invención reside en el
hecho de que la polialquilenpoliamina deseada puede ser
producida selectivamente mediante la elección de las sustan-
cias reaccionantes particulares. Por ejemplo, se sabe que un
20 compuesto de trialquilentetramina es el homólogo de alquilen-
amina más bajo que puede ser producido. Específicamente, se
requieren teóricamente 2 moles de la alquilenamina reaccio-
nante para reaccionar con un solo mol del reactivo diólico.
Así, por ejemplo, si se utilizan etilendiamina y etilendiol,
25 se obtienen trietilentetramina y pentaetilenhexamina.

En general, las polialquilenpoliaminas producidas de
acuerdo con esta invención pueden ser descritas por la fór-
mula:



1 donde R es hidrógeno o un radical alquilo inferior; A es un
grupo amino primario o hidroxil; x es un número de 2 a 6 apro-
ximadamente e y es un número de 2 a 6 aproximadamente. Cuan-
do A es una amina primaria, y es un número entero par de 2
5 a 6, dando así el producto amínico "alquilénico impar".

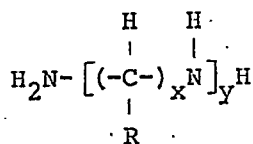
Los expertos en la técnica observarán que cuando A
es un grupo hidroxil, el producto formado es en el amplio sen-
tido de la palabra una alcanolamina. Preferiblemente, el pro-
cedimiento de esta invención se lleva a cabo en presencia de
10 un exceso de polialquilenpoliamina reaccionante para reducir
al mínimo la cantidad de alcanolamina formada. En cualquier
caso, la alcanolamina producida puede ser separada del pro-
ducto de reacción, por ejemplo por destilación fraccionada
durante la etapa de recuperación y reciclada para la produc-
15 ción de homólogos superiores, si se desea. Son ejemplos de
polialquilenpoliaminas la tripropilentetramina, tributilente-
tramina, tri-2-metiletilentetramina, tri-2-etiletilentetra-
mina y similares. Esta lista es ilustrativa y no pretende
ser exhaustiva de las polialquilenpoliaminas que pueden for-
20 marse.

La polialquilenpoliamina más preferida es una polieti-
lenpoliamina que responde a la fórmula anterior, donde A es
una amina, R es hidrógeno, x es 2 e y es un número entero
par de 2 a 4. Son ejemplos de estos compuestos la trietilen-
25 tetramina, la pentaetilenhexamina y similares.

El reactivo alquilenamina que puede ser utilizado de
acuerdo con esta invención contiene dos grupos amino prima-
rios terminales. Las alquilenaminas que son especialmente
útiles pueden ser descritas por la fórmula general:

30

1

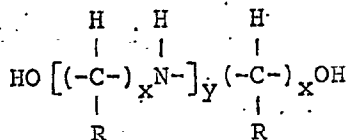


5

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. La alquilenamina reaccionante más preferida es la etilendiamina.

10

El diol que puede utilizarse contiene radicales hidroxil primarios o secundarios. Los compuestos diólicicos más útiles son los representados por la fórmula:



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 0 a 3 aproximadamente. El diol más preferido es un etilendiol que responde a la fórmula anterior, donde R es hidrógeno, x es 2 e y es 0.

20

Se observará que, de acuerdo con la invención, cuando y es mayor de 0, es decir, hay en la cadena radicales nitrogenados secundarios, es probable que se produzca la ciclación de la dialcanolamina disminuyendo el rendimiento del producto no cíclico.

25

Las sustancias fosforadas adecuadas que pueden emplearse son, por ejemplo, los fosfatos de metales ácidos, los compuestos de ácido fosfórico y sus anhídridos, los 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 fosfóri-

30

1 co, los tioanálogos de los anteriores y mezclas de cualesquiera de los anteriores.

5 Más especialmente, los fosfatos de metales ácidos adecuados son el fósforo de boro, fosfato férrico, fosfato de aluminio, etc.

10 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 polifosfóricos. Por consiguiente, un ejemplo de un ácido del fósforo adecuado es el ácido ortofosforoso.

15 Además, puede emplearse como catalizador en el procedimiento de la invención cualquier éster fosfórico o fosforoso mono-, di- o tri-alquílico o arílico comercial. Además, pueden utilizarse los bi(fosfatos) y los ésteres fosfóricos secundarios como los descritos en la patente estadounidense 3.869.526 y patente estadounidense 3.869.527, respectivamente. Preferiblemente se emplean los ésteres alquílicos inferiores como los que contienen de 1 a unos 8 átomos de carbono por grupo alquilo. Los ésteres arílicos preferidos contienen alrededor de 6 a 20 átomos de carbono y pueden contener un grupo fenilo o un grupo alquilfenilo.

20 Además, los ácidos fosfóricos o fosforosos sustituidos con alquilo o arilo adecuados que pueden ser empleados como catalizador son los ácidos alquilfosfónicos, ácidos arilfosfónicos, ácidos alquilfosfínicos y ácidos arilfosfínicos. Preferiblemente estos ácidos contienen grupos alquilo o arilo y contienen de 1 a unos 8 átomos de carbono en cada grupo alquilo y alrededor de 6 a 20 átomos de carbono en cada grupo arilo.

25

30

1 Son ejemplos específicos de los ácidos fosforosos y
fosfóricos sustituidos con alquilo y arilo que pueden ser
utilizados de acuerdo con esta invención los ácidos fenilfos-
fínico, etilfosfónico, fenilfosfónico, naftafosfónico y metil-
5 fosfínico. Son ejemplos de los ésteres fosforosos y fosfóri-
cos sustituidos con alquilo y arilo el fenilfosfonato de me-
tilo, fenilfosfonato de dimetilo, fenilfosfinato de metilo,
naftafosfinato de etilo y metilfosfonato de propilo.

10 Los compuestos de fósforo antes mencionados no preten-
den ser una lista exhaustiva de los que pueden ser empleados
como material catalítico en el procedimiento de esta inven-
ción. Estos productos han sido indicados para establecer los
tipos de compuestos de fósforo que hemos encontrado especial-
mente eficaces como catalizadores. Pero entre los compuestos
15 y tipos de compuestos mencionados, preferimos especialmente
emplear aquéllos que han resultado ser los más reactivos bajo
las condiciones de reacción de la invención. Estos compuestos
especialmente preferidos son el fosfato de boro, ácido orto-
fosfórico acuoso y anhidro, ácido polifosfórico, fosfato de
20 aluminio, fosfato férrico, ácido ortofosforoso acuoso y anhi-
dro, fosfito de trietilo, fosfato de trietilo y fosfito de
dietilo, para citar algunos. Solamente se requiere una canti-
dad catalíticamente efectiva de la sustancia fosforada para
efectuar la reacción de condensación entre las sustancias
25 reaccionantes que da lugar a la formación de polietilenpolia-
minas predominantemente no cíclicas y esencialmente exentas
de sales, con buen rendimiento.

30 La cantidad de compuesto de fósforo empleada como ca-
talizador en el procedimiento de la invención puede variar en-
tre amplios límites, de acuerdo con su reactividad, con los

1 reactivos presentes y con las condiciones particulares del
proceso empleadas. Habitualmente esta cantidad catalítica
está comprendida aproximadamente entre 0,01 y 10,0 % en peso
calculado sobre la cantidad de compuesto diólico presente y
5 preferiblemente el catalizador se emplea en una proporción
de alrededor de 0,5 a 5,0 % en peso, calculada sobre la can-
tidad de diol presente.

10 Cualquiera de los compuestos de fósforo antes mencio-
nados puede ser empleado como catalizador del procedimiento
solo, en combinación con uno de los otros compuestos de fós-
foro mencionados o en combinación con compuestos ácidos ta-
les como ácido bórico y similares. Estos últimos compuestos
ácidos son generalmente ineficaces como catalizadores por
sí mismos en el procedimiento de la invención.

15 De acuerdo con una realización considerablemente pre-
ferida, se ponen en íntimo contacto mediante mezcla el mono-
etilendiol y la etilendiamina. La mezcla se calienta en pre-
sencia de la sustancia fosforada, a una temperatura de unos
250 a unos 350°C y preferiblemente a una temperatura de
20 unos 75 a unos 325°C, bajo una presión suficiente para mante-
ner la masa de reacción en fase líquida, que normalmente osci-
la entre unas 200 a unas 2000 psig (14 a 140 kg/cm² manomé-
tricos). Se deja que la reacción transcurra a la temperatura
empleada hasta que se obtiene el grado de conversión deseado.
25 Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en tales condi-
ciones durante un periodo de tiempo suficiente para obtener
un grado de conversión total de las sustancias reaccionantes
comprendido aproximadamente entre 10 % y 75 %, lo que dura ha-
bitualmente alrededor de 0,5 a 5,0 horas.

30 Cuando se utilizan, el monoetilendiol y la etilendia-

1 mina se ponen en contacto para la reacción en unas relaciones molares comprendidas aproximadamente entre 2:1 y 1:5. Preferiblemente, el compuesto de etilendiamina se emplea en exceso, por ejemplo alrededor de 1:2 a 1:4 moles de monoetilendiol por mol de etilendiamina.

5
10
15
20
25
30
Generalmente el procedimiento de la invención puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua, empleando técnicas continuas o discontinuas conocidas y aparatos de elaboración convencionales. Cuando el procedimiento se lleva a cabo continuamente, preferimos emplear unas velocidades espaciales de las sustancias reaccionantes comprendidas aproximadamente entre 0,1 y 4, y preferiblemente entre 0,5 y 1,5 gramos de sustancias reaccionantes totales por mililitro de volumen total del reactor y por hora.

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

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

1 que se forma. Habitualmente preferimos conservar el agua en la zona de reacción y separarla de la masa de reacción durante la recuperación de las polialquilenpoliaminas predominantemente no cíclicas.

5 Los compuestos de polialquilenpoliamina predominantemente no cíclicos deseados pueden ser fácilmente recuperados de la masa producto de reacción por procedimientos convencionales, tales como destilación, sin dificultad. Por ejemplo, la masa producto de reacción puede ser directamente destilada, o inicialmente filtrada para separar una pequeña cantidad de sólidos formados que habitualmente son complejos de sales amínicas del compuesto de fósforo catalizador, y después destilada. Los compuestos de polialquilenpoliamina deseados pueden ser recogidos entonces separadamente por la parte superior en forma libre de sales. Estos procedimientos de recuperación por destilación son muy conocidos en la técnica y, por lo tanto, no será descritos especialmente aquí.

15 Una notable ventaja de esta invención reside en el hecho de que, después de la separación, por ejemplo por destilación fraccionada, las alquilenpoliaminas pueden ser devueltas a la zona de reacción para experimentar una nueva reacción con los dioles, produciendo así una mayor cantidad de productos homólogos superiores. Los expertos en la técnica observarán inmediatamente las muchas formas de obtener selectivamente el producto deseado mediante el uso de las sustancias reaccionantes, las condiciones de reacción, las técnicas de reciclado y similares.

25 Los siguientes ejemplos ilustran la naturaleza del procedimiento de la invención pero no se pretende que sean limitativos de la misma.

30

1

EJEMPLO 1

5

10

15

20

En un autoclave de acero inoxidable de 1 litro de capacidad, seco y purgado con nitrógeno, provisto de un agitador, se introduce una solución de 62,0 g (1,0 moles) de monoetilendiol (ED) y 180,0 g (3,0 moles) de etilendiamina (EDA) y 4,0 g de ácido fosforoso al 30 % (1,9 % en peso; 1,5 % en moles sobre el monoetilendiol). El contenido del autoclave se cubre con nitrógeno y se calienta a 290°C durante 2,0 horas bajo una presión de 425 a 540 psig (30 a 38 kg/cm² manométricos). El análisis del producto de reacción líquido efluente por cromatografía de gas-líquido (CGL área %, productos ligeros calculados exentos de agua) indican una conversión total del 29,9 %, que contiene 67,9 de etilendiamina, 7,6 de monoetilendiol, 2,7 de piperazina, 0,1 de productos desconocidos, 1,2 de dietilentriamina, 6,8 de N-(2-aminoetil)etanolamina, 0,8 de N-(2-aminoetil)piperazina/N-(2-hidroxietil)piperazina, 11,2 de isómeros de trietilentetramina (83,6 % de trietilentetramina lineal), 0,3 de tetraetilenpentamina y 1,4 de pentaetilenhexamina más productos pesados. Este ejemplo ilustra la eficacia de emplear monoetilendiol en el procedimiento de la invención.

EJEMPLOS 2-5

25

30

En estos ejemplos se sigue el procedimiento general del Ejemplo 1 a excepción de que se investigan diversos cambios en el catalizador. Cada reacción se lleva a cabo generalmente en el autoclave de 1 litro del Ejemplo 1 que se carga con una solución de 180,3 g (3,0 moles) de etilendiamina (EDA) y 62,1 g (1,0 moles) de monoetilendiol (ED) con el catalizador indicado a la concentración del Ejemplo 1 (0,0488 moles de catalizador). Como en el Ejemplo 1, el contenido del

1 autoclave se cubre con nitrógeno y se calienta a 290°C duran-
te 2 horas bajo la presión indicada. Los resultados se en-
cuentran en la siguiente Tabla I.

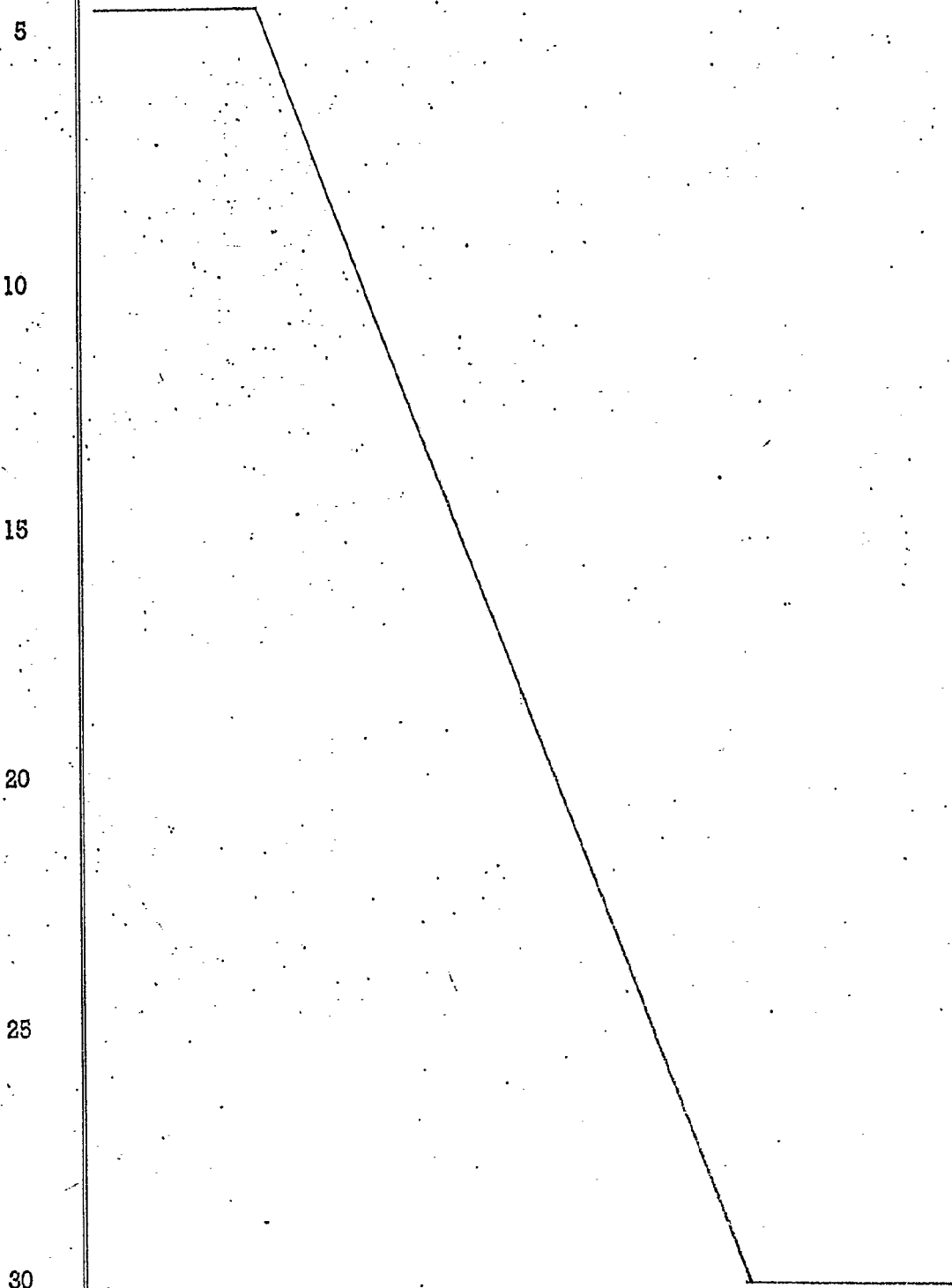


TABLA I

1

5

10

15

20

25

30

Experi- mento n°	Catalizador	Presión, psig (kg/cm ²)	Conversión, %			Efluente, CGL A % (productos li)					
			EDA	ED	Total	EDA	ED	Piper- azina	Descono- cidos	DETA	AE
2	H ₃ PO ₄ al 85 %	415-550 (29-39)	29,0	80,8	39,8	62,3	4,4	5,4	0,1	1,1	7,
3	BPO ₄	450-575 (32-40)	35,7	84,6	45,9	59,1	3,7	5,3	0,9	2,3	5,
4	ØP(O)(OH) ₂	550-650 (35-46)	32,1	86,5	43,4	61,3	3,2	4,1	5,4	2,8	5,
5	(EtO) ₃ PO	540-1125 (38-79)	54,3	83,2	60,3	42,2	4,1	10,9	8,9	3,2	6,

EDA = etilendiamina

ED = monoetilendiol

Pip = piperazina

DETA = dietilentriamina

AEEA = aminoetiletanolamina

AEP-HEP = aminoetilpiperazina/hidroxietilpiperazina

TETA = trietilentetramina

% NC = % de productos no cíclicos (trietilentetramina lineal)

TEPA = tetraetilpentamina

PEHA = pentaetilenhexamina

TABLA I

Efluente, CGL A % (productos ligeros, exentos de agua)												
sión, %												
ED	Total	EDA	ED	Piper- azina	Descono- cidos	DETA	AEEA	AEP- HEP	TETA	(% NC)	TEPA	PEHA *
0,8	39,8	62,3	4,4	5,4	0,1	1,1	7,6	1,3	15,4	(82,7)	1,1	1,1
34,6	45,9	59,1	3,7	5,3	0,9	2,3	5,1	1,8	17,9	(82,9)	1,1	2,7
36,5	43,4	61,3	3,2	4,1	5,4	2,8	5,0	2,2	11,4	(75,7)	2,7	1,9
83,2	60,3	42,2	4,1	10,9	8,9	3,2	6,3	5,3	15,0	(72,5)	1,9	2,1

oxietilpiperazina

(trietilentetramina lineal)

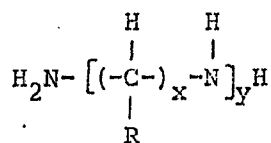
EJEMPLO 6

1 Empleado en general el procedimiento y el equipo
del Ejemplo 1; se cargan 270,4 g (4,5 moles) de etilendiamina,
114,1 g (1,5 moles) de 1,2-propilenglicol y 8,4 g (0,0732 mo-
5 les) de H₃PO₄ al 85 % en un autoclave de acero inoxidable de
1 litro, purgado con nitrógeno. Después el contenido del
autoclave se cubre con nitrógeno y se calienta a 290°C du-
rante 2 horas bajo una presión que varía entre 400 y 500 psi g
(28 y 35 kg/cm² manométricos). El producto efluente, por aná-
10 lisis por cromatografía de gas-líquido (CGL), área % (produc-
tos ligeros, calculados exentos de agua) muestra una conver-
sión total del 18,3 %. La conversión EDA es del 16,7 % y la
del 1,2-propilenglicol del 22,5 %. El análisis del efluente
dió los siguientes resultados: EDA, 62,9%; 1,2-propilenglicol,
15 22,3 %; metiltrietilentetramina, 6,4 %; metilaminoetiletanol-
amina, 4,4 %; metildietilentriamina, 1,4 %; 2-metilpiperazi-
na, 1,0 %; productos desconocidos, 1,3 %; productos pesados
y productos fraccionados, 0,5 %. Este ejemplo ilustra el uso
de un diol con un radical hidroxil primario y uno secundario.
20 Se observará que, de acuerdo con esta invención, la monohi-
droxiamina intermedia puede ser reciclada.

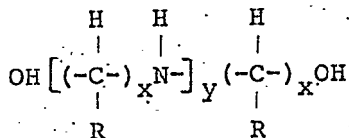
En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento para la preparación de polialqui-
lenpoliaminas no cíclicas, caracterizado por hacer reaccionar
un exceso molar de una alquilenamina de fórmula general:



1 donde R es hidrógeno o alquilo, x es un número de 2 a 6 e y es un número de 1 a 4, con un diol de fórmula general:



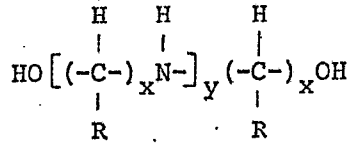
5 donde R es hidrógeno o alquilo; x es un número de 2 a 6 e y es un número de 0 a 3, en presencia de un catalizador que contiene fósforo, seleccionado entre fosfatos de metales ácidos, ácidos fosfóricos, anhídridos de ácido fosfórico, 10 ácidos fosforosos, anhídridos de ácido fosforoso, ésteres fosfóricos alquílicos y arílicos, ésteres fosforosos alquílicos y arílicos, ácidos fosforosos y ácidos fosfóricos sustituidos con alquilo y arilo donde los citados grupos alquilo contienen de 1 a 8 átomos de carbono y los grupos arilo 15 contienen de 6 a 20 átomos de carbono, monosales de metales alcalinos de ácido fosfórico y mezclas de los mismos, a temperaturas comprendidas entre 250 y 350°C, bajo una presión suficiente para mantener la mezcla esencialmente en fase líquida.

20 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador está presente en una proporción de 0,1 a 10,0 % en peso, calculada sobre el diol.

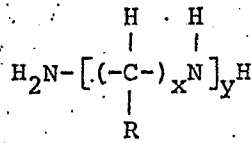
3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la temperatura es de 275 a 325°C.

25 4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la relación molar de diol a alquilenamina está comprendida entre 2:1 y 1:5.

5. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el diol es un etilendiol de fórmula:



donde R es hidrógeno, x es 2 e y es de 0 a 3 y la alquilen-
amina es una etilenamina de fórmula:



donde R es hidrógeno, x es 2 e y es un número de 1 a 4.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, ca-
racterizado porque el etilendiol es monoetilendiol, la etilen-
amina es etilendiamina y el catalizador es ácido fosforoso.

7. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a
5, caracterizado porque el catalizador es fosfato de boro,
fosfato férrico o fosfato de aluminio.

8. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a
5, caracterizado porque el catalizador es ácido fenilfosfíni-
co, ácido etilfosfínico, ácido fenil-fosfónico, ácido metil-
fosfínico, fenilfosfinato de metilo, fenilfosfonato de dime-
tilo, fenilfosfinato de etilo, metilfosfonato de propilo o
ácido naftafosfónico.

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

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIALQUILENPOLIAMINI
NAS NO CICLICAS.

1

5

10

15

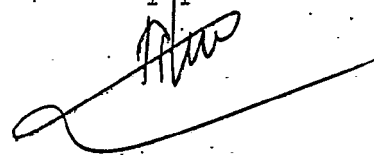
20

25

30

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de veinte páginas
reivindicadas.

5 Madrid, 31 mayo 1.976
 BERNARDO UNGRIA
 p/p.



10

15

20

25

30