

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	NUMERO	453996	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	6-12-76		

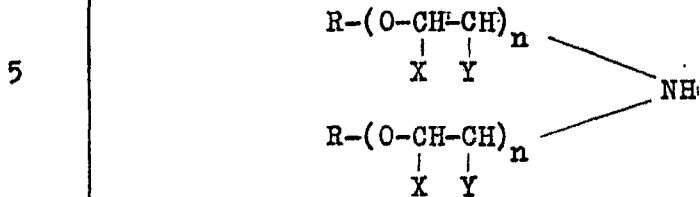
P.- 64.759

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
P 25 55 895.6	12-12-75	Rep. Federal Alemana
67 FECHA DE PUBLICIDAD	68 CLASIFICACION INTERNACIONAL	69 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ETER-AMINAS SECUNDA RIAS".		
71 SOLICITANTE (S)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6230 Frankfurt/Main 80, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Anton Fruth, Dr. Heinz Müller y Dr. Willi Steckelberg.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

**POOR
QUALITY**

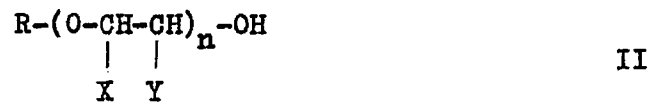
El presente invento concierne a éter-aminas secundarias de la fórmula I



10 en que R significa un radical alcoholo de 9 a 24 átomos de carbono, saturado o insaturado, un radical ciclohexilo o un radical arilo eventualmente sustituido con grupos alcoholo, X e Y significan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, pero X e Y no significan al mismo tiempo un radical metilo, y n significa un número entero de 1 a 15, y en el caso de

15 que R sea igual a fenilo o toliilo significa un número entero de 2 a 15, y a un procedimiento para su preparación, que consiste en que se hacen reaccionar oxalcoholatos de la fórmula II,

20



25 en que R, X, Y y n poseen los significados arriba mencionados, en fase líquida, con amoníaco e hidrógeno en presencia

de catalizadores de hidrogenación-deshidrogenación con una velocidad del gas de al menos 10 litros/kg de oxalcoholato por hora y a una temperatura de 150 hasta 250°C, especialmente de alrededor de 170-210°C y a 0,5 hasta 1,5 atmósferas absolutas, y el agua de reacción se evacúa con la corriente gaseosa.

La preparación de éter-aminas por aminólisis de oxalcoholatos con amoníaco sólo o con amoníaco e hidrógeno en presencia de catalizadores de hidrogenación-deshidrogenación es conocida en principio.

Así, en la memoria de patente de los Estados Unidos 2.285.419 se describe, a diferencia del presente procedimiento, un proceso para la preparación de alcoxiaminas exclusivamente de cadena corta por reacción de etilenglicol monoalcoholéteres con amoníaco y catalizadores de aminación, pero sin hidrógeno. No obstante, en este procedimiento, en lugar de éter-aminas secundarias se obtienen o bien solo éter-aminas primarias o bien mezclas de éter-aminas primarias, secundarias y terciarias, en calidad de productos de reacción. Aparte de por el largo tiempo de reacción y el costoso tratamiento, el procedimiento carece técnicamente de interés también debido a los escasos rendimientos.

En la memoria de patente de los Estados Unidos 2.928.877 se describe un procedimiento para la preparación de alcoxiaminas de cadena corta por reacción de monoalcohol

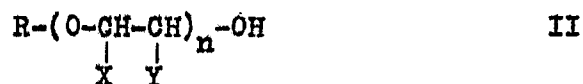
5 éteres de etilenglicol o propilenglicol o sus polímeros inferiores con amoníaco, hidrógeno y catalizadores de hidrogenación-deshidrogenación en fase gaseosa a 150-250°C. A diferencia del procedimiento según el invento, en este caso para lograr la necesaria temperatura de reacción se trabaja en fase gaseosa, ya que los glicoléteres empleados ya hierven a estas temperaturas o tienen una presión de vapor demasiado alta. Por esta razón, el procedimiento, que se limita a glicoléteres de bajo peso molecular, no puede ser
10 realizado en fase líquida y proporciona por lo tanto también malos rendimientos de éter-aminas secundarias. Se obtienen solamente mezclas de éter-aminas.

15 La memoria de publicación alemana 1.570.202 describe un procedimiento para la preparación de éter-aminas secundarias, en el cual a partir de derivados de polioxialcoholeno de fenoles y alcoholes con 5 a 40 unidades de óxido de alcoholeno se obtiene un producto de reacción, que debe contener predominantemente grupos amino secundarios. El proceso está caracterizado porque los derivados de oxialcoholeno son tratados al menos durante 2 horas a 200-240°C
20 con amoníaco en presencia de níquel Raney.

También este procedimiento trabaja sin adición de hidrógeno, y se obtienen de este modo mezclas impuras, intensamente coloreadas, de diferentes aminas con elevadas
25 proporciones de porciones neutras. Tales mezclas de deriva

dos de polioxialcoholaminas no pueden ser purificadas y contienen impurezas enteramente desconocidas. Por lo tanto apenas pueden ser utilizadas en la práctica. Tampoco en esta memoria de publicación se da ningún tipo de datos acerca de la estructura de los productos obtenidos, sino sólo se indica que los productos de reacción contienen grupos amino secundarios. No se describen allí éter-aminas secundarias con una estructura bien definida, como ocurre en el presente invento.

Los compuestos de partida para la preparación de las éter-aminas secundarias de la fórmula I son conocidas ya como tales. Son oxalcoholatos de la fórmula II



en que R significa un radical alcohol saturado o insaturado de 9 a 24 átomos de carbono, un radical ciclohexilo o un radical arilo eventualmente sustituido con grupos alcohol, X e Y significan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, pero X e Y no significan al mismo tiempo metilo y n representa un número entero de 1 a 15.

En el caso de los alcoholes saturados e insaturados, que constituyen el fundamento de los derivados de oxialcohol de la fórmula II, se puede tratar de los que contie

5 nen en la molécula un grupo alcohólico primario, secundario o incluso terciario. El radical alcohilo puede ser de cadena recta o ramificada y se deriva de un correspondiente alcohol, tal como por ejemplo alcohol isononílico, alcohol laurílico, alcohol isotridecílico, alcohol oleílico, alcohol estearílico, además mezclas de estos alcoholes, especialmente las que se forman en el caso de la hidrogenación de ácidos grasos naturales o de sus ésteres, tales como por ejemplo alcoholes de grasa de sebo, alcoholes de grasa de palma y alcoholes de grasa de coco. Otros alcoholes según el procedimiento, de los cuales puede derivarse el radical R, son los que se forman en el caso de procesos técnicos, tales como por ejemplo según el procedimiento Ziegler (procedimiento de acumulación de etileno), que proporciona
 10 alcoholes primarios saturados con cadena carbonada recta hasta de aproximadamente 24 átomos de carbono, y según los diferentes procesos oxo, que producen alcoholes más o menos ramificados.

15 Como ejemplos de radicales arilo que se pueden utilizar según el procedimiento se mencionarán los radicales fenilo, naftilo, 2,4,6-tri-butyl terciario-fenilo, 4-isonilfenilo, 4-isooctilfenilo, 4-isopropilfenilo, cresilo, xililo y 4-isododecilfenilo.

20 El grupo oxalcohileno $-(O-\underset{\substack{| \\ X}}{CH}-\underset{\substack{| \\ Y}}{CH})_n-$

25

se deriva de óxido de etileno o de óxido de propileno, y es introducido por reacción de un alcohol o fenol con óxido de etileno y/o de propileno. En tal caso se pueden emplear también mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno o se puede hacer reaccionar sucesivamente con óxido de etileno y óxido de propileno o en orden de sucesión inverso. Como catalizadores de deshidrogenación-hidrogenación entran en consideración tanto catalizadores de níquel en forma de los tipos Raney activos como también en formas granuladas o de polvo con o sin material de soporte. Son apropiados además los correspondientes catalizadores de cobalto y los catalizadores a base de níquel y cobalto, eventualmente mezclados con cobre, así como también catalizadores muy complejos, que están constituidos por ejemplo por cobre y cromo, con adiciones de metales alcalinos, bario, manganeso, níquel, cobalto y otros metales.

Los catalizadores de níquel son normalmente mejor apropiados que los catalizadores de cobalto. Cuales catalizadores son apropiados de modo óptimo en cada caso depende tanto de la base de partida de los oxalcohilatos como también de la temperatura.

El consumo de catalizador por cada carga individual es en general de 1 a 3 % en peso de níquel o cobalto o de otros catalizadores, calculado como metal, referido al oxalcohilato empleado. En el caso de oxetilatos, aminoliza

bles de manera especialmente difícil, se puede llegar hasta 6%. En el caso de régimen permanente es aconsejable re-
tornar alrededor de 95% de los catalizadores consumidos y
reemplazar en la siguiente nueva carga por catalizador de
nueva aportación la porción que ha sido retirada del cir-
cuito. Entonces resulta, dependiendo del oxalcohilato y
del tipo de catalizador, un consumo de catalizador de 0,15
- 0,4 %.

La temperatura óptima de reacción depende de la
actividad del catalizador y de la reactividad del oxalcohi-
lato, que a su vez es establecida por el número de los gru-
pos oxialcohilo y por la constitución del alcoholilo o arilo
R. Se manifestó como ventajoso acomodar entre ellos ambos
participantes de manera que la reacción transcurra a 180
hasta 210°C. La formación de las éter-aminas secundarias
se efectúa en el margen entre 150 y 250°C, preferiblemente
a aproximadamente 170 hasta 210°C. Al crecer la temperatu-
ra aumenta la formación de las porciones neutras. Con la
temperatura de reacción está íntimamente ligado también el
tiempo de reacción. Aparte de depender de la temperatura,
del tipo de catalizador y de la cantidad de catalizador
el tiempo de reacción para lograr una éter-amina secunda-
ria lo más concretada posible depende también de la canti-
dad de hidrógeno y de amoníaco. Cuanto mayor es ésta tan-
to más favorable es para el tiempo de aminólisis, para

el rendimiento y el grado de pureza de la éter-amina secun
daria. En general ocurre que los tiempos de reacción nece
sarios se encuentran entre 2 y 15 horas.

5 El procedimiento de acuerdo con el invento se lle
va a cabo normalmente a presión normal. Un ligero aumento
de la presión hasta 1,5 atmósferas absolutas podría ser in
dicado si al comienzo de la reacción el punto de ebulli-
ción del oxalcoholato empleado se encontrase por debajo de
la temperatura de reacción necesaria. Un cierto aumento
10 de la presión y una cierta disminución de la presión, en
cada caso en aproximadamente 1/2 atmósfera, a partir de
la presión normal, puede aparecer especialmente cuando los
gases NH_3 e hidrógeno reactivos son conducidos en circuito
con separación por condensación del agua de reacción. En
15 tal caso se presenta a veces en instalaciones de producción
el caso de que en el lado de presión de la instalación de
recirculación de gases se efectúa un cierto aumento de pre
sión debido a las resistencias de las conducciones y del
producto de reacción. Lo mismo ocurre en el lado de aspi
ración en lo que se refiere a una disminución de la presión
20 por debajo de la presión atmosférica normal.

La forma más sencilla de realización del presente
procedimiento consiste en que a través de un matraz alimen
tado con un oxalcoholato y con catalizador se hacen pasar
25 a 200°C, con buena agitación, amoníaco e hidrógeno. Esta

forma es designada como el llamado modo de reacción abierto. En tal forma de reacción de la aminólisis, en interés de obtener un elevado rendimiento de éster-aminas secundarias, es indispensable introducir en el sistema también hidrógeno aparte de amoníaco. En tal caso no es indispensablemente necesario que el hidrógeno sea aportado ya al comenzar la introducción del amoníaco. Aquel puede ser aumentado también en el transcurso de la reacción cuando haya ya transcurrido aproximadamente 1/4 de todo el tiempo de reacción. Del mejor de los modos este momento puede ser reconocido por el hecho de que se ha separado una cuarta parte del agua de reacción separada por condensación.

Para completar la reacción se puede proseguir con la introducción de amoníaco e hidrógeno. En determinados casos es ventajoso aumentar hacia el final la porción de hidrógeno o utilizarlo sólo.

De modo muy sencillo este modo de trabajo abierto se lleva a cabo con frecuencia trabajando desde el comienzo hasta el final de la reacción con una proporción constante de amoníaco a hidrógeno. Se mostró como favorable en tal caso una proporción de amoníaco a hidrógeno de 50:50. No obstante se puede trabajar también con proporciones variables de $\text{NH}_3:\text{H}_2$. Proporciones de 80:20 hasta 20:80 integradas por todo el tiempo de reacción eran ventajosas, comenzándose la reacción también con amoníaco puro y pudiéndose

añadir la cantidad de hidrógeno correspondiente a las condiciones en determinados momentos posteriores. Para la realización segura de la reacción es necesario que en cada caso estén presentes en cantidad suficiente amoníaco e hidrógeno.

5

10-500 litros de gas/kg.hora constituyen de modo aproximado el límite inferior y el límite superior, respectivamente. Este margen amplio está dado por un lado por el intervalo de los pesos moleculares de los oxalcohilatos empleados, de aproximadamente 150 a 1.300. Las cantidades de gas necesarias mantienen entre sí una relación recíproca a sus pesos moleculares, es decir con bajo peso molecular se necesita una elevada cantidad de gas y con elevado peso molecular se necesita una baja cantidad de gas. Por otro lado, las cantidades de gas, que en parte superan mucho el valor de la teoría, son debidas a que para una rápida reacción, en el caso de los participantes de reacción muy heterogéneos, dependiendo de la calidad del catalizador, los gases reactivos deben ser aportados con frecuencia en un gran exceso. En el caso de catalizadores muy buenos y de condiciones óptimas se hace suficiente ya la cantidad doble de la teórica de NH_3 y de H_2 .

10

15

20

25

En el caso de otros sistemas, que son más inertes y lentos, se necesita en casos extremados aproximadamente 10 a 20 veces la cantidad teórica de gas. En tales casos

se necesitan hasta 500 litros de NH_3 y H_2 por kg de oxalcohilato.

5 Con el fin de aumentar la velocidad de reacción podría ser ventajoso elevar la cantidad de gas todavía por encima de la cantidad de 500 litros. No obstante, es condición previa para ello que se empleen calidades apropiadas de catalizador y cantidades mayores de catalizador, para que también puedan ser activadas para la reacción las grandes cantidades de gas aportadas. En el laboratorio son enteramente posibles cantidades de gas hasta de aproximadamente 10 1.500 litros por kg de oxalcohilato y por hora. De este modo se acortaba el tiempo de reacción, y como consecuencia de ello resultaban también menos porciones neutras. Para instalaciones industriales se establecen límites para cantidades de gas tan altas, tanto desde el punto de vista técnico como también desde el punto de vista de los costos. Esto ocurre también en el caso de que los gases de reacción sean conducidos en circuito. Las cantidades de gas no deben ser tan grandes que los puntos de ebullición de los 20 oxalcohilatos empleados - esto ocurre especialmente para los de bajo peso molecular sean disminuidos tan intensamente que ya no se alcance la temperatura de reacción y el oxalcohilato se separe por destilación en el colector previo. Independientemente de las limitaciones discutidas serían 25 siempre más favorables cantidades mayores de gas.

En la mayor parte de los casos se han manifestado como suficientes cantidades de gas de 50-300 litros, y en casos especiales hasta de 500 litros. Cuando se encuentra en un valor muy bajo el punto de ebullición de los alcoholes oxalcoholados, se puede comenzar con cantidades de gas inferiores a 50 litros, que luego pueden ser aumentadas lentamente hasta los valores más elevados. Con las cantidades bajas de gas de 10 a 50 litros se pueden hacer reaccionar, no obstante, también oxalcoholatos de mayor punto de ebullición y de mayor peso molecular.

Es importante para la aminólisis para formar éter-aminas secundarias que, dependiendo del peso molecular del producto, del catalizador y de la temperatura, no se pase por debajo de las cantidades mínimas de gas. En caso contrario se llega a una descomposición parcial y a reacciones secundarias indeseables.

Con fines de ahorrar costos, las necesarias cantidades de gases reactivos a base de amoníaco e hidrógeno pueden contener adicionalmente también gases inertes tales como N_2 ó CH_4 . Los gases inertes reducen ciertamente la presión parcial de los gases reactivos, pero exigen por otro lado la retirada del agua de reacción.

Para el proceso según el invento, la cantidad encontrada de agua es prácticamente idéntica a la teóricamente posible, ya que por un lado los oxalcoholatos son hechos reac

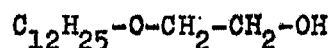
5 cionar totalmente y por otro lado no se efectúan, debido a la elevada aportación de amoníaco e hidrógeno, condensaciones secundarias para formar hidroxiaminas, que provocarían un deficit de agua con respecto a la teoría. La rápida eli
minación del agua de reacción es decisiva para el adecuado transcurso de la reacción. Mediante los gases calientes se retiran amoníaco e hidrógeno a través de un refrigerante descendente, y por lo tanto éstos pueden ser medidos bien. Después de que se ha separado alrededor de 90% del agua de
10 reacción, a veces es oportuno disminuir la temperatura a aproximadamente 175 hasta 180°C. Para la fase final de la reacción puede ser ventajoso aumentar la porción de hidrógeno o utilizar hidrógeno puro.

15 Una forma preferida de realización del procedimiento según el invento es el denominado modo de reacción de gas en circuito, en el cual a diferencia del modo de trabajo abierto descrito se conducen en circuito cerrado amoníaco e hidrógeno con separación por condensación del agua de reacción, y prácticamente no se pierden. Por lo tanto, a
20 igualdad de rendimientos de éter-aminas secundarias se hacen suficientes cantidades esencialmente menores de los dos gases. En tal caso se ha encontrado que se puede renunciar ampliamente a la adición de hidrógeno, ya que no se pierde el hidrógeno formado en la deshidrogenación que se inicia,
25 tal como ocurre en el modo de procedimiento abierto, sino

que se le puede utilizar plenamente para la reacción para formar éter-aminas secundarias. El hecho de no haber de recurrirse a hidrógeno extraño al sistema es sorprendente y de gran utilidad económica.

5 A partir de la siguiente comparación se deduce claramente la ventaja del modo de trabajo cerrado con respecto al modo de trabajo abierto. Los ensayos comparativos se llevaron a cabo ambos con dodecilmonoglicoléter destilado puro.

10

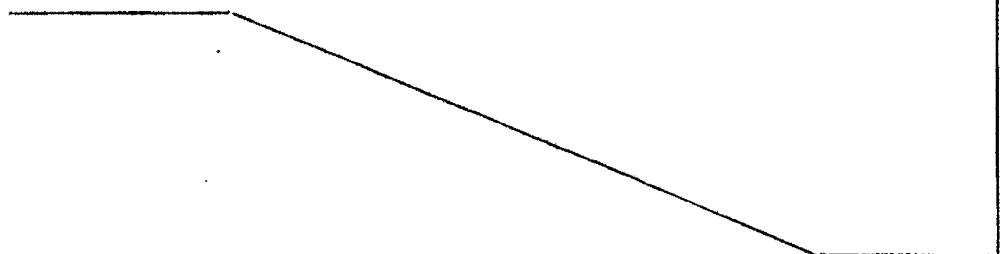


como sustancia modelo.

15 En calidad de catalizador sirvieron 2% de un catalizador de níquel muy activo, que contenía 55% de Ni sobre tierra de infusorios. Los ensayos se efectuaron a 200°C a la presión normal y con 200 litros de gas/kg de laurilmonoglicol y hora con amoníaco puro sin adición dosificada de hidrógeno en el espacio de 4 horas.

20

25



	Modo de reac ción abierto 100% de NH ₃	Modo de reac ción cerrado 100% de NH ₃	
5	% en peso de aminas primarias	12,5 %	3,2 %
	% en peso de aminas secundarias	13,1 %	83,6 %
	% en peso de aminas terciarias	<u>27,6 %</u>	<u>7,1 %</u>
		<u>55,9 %</u>	<u>93,9 %</u>
10	Resto dodecilglicol	7,1 %	0,5 %
	Otras porciones neutras calcu- ladas	37,0 %	5,6 %

15 Los resultados muestran que el modo de reacción abierto con amoníaco sólo, tal como se realiza también en la DT-OS 1.570.202, no es suficiente para obtener con elevado rendimiento éter-aminas secundarias. Esto es posible sólo en presencia de cantidades suficientes de hidrógeno.

20 Dado que en el modo de trabajo con gas en circuito cerrado la presión parcial del hidrógeno de deshidrogenación resultante disminuye constantemente, con lo cual se hace más lenta la hidrogenación en la fase final, se ha manifestado en la práctica como favorable añadir también al sistema cerrado una cierta cantidad de hidrógeno extraño al sistema. Cuando en un segundo ensayo de gas en circuito des

25

pués de 2,5-3 horas de tiempo de reacción se hubo aumentado la presión parcial de hidrógeno desde 25% a 80% por aportación de hidrógeno extraño al sistema, se pudo aumentar el contenido de la éter-amina secundaria desde 83,6% a 90,5%.
5 También disminuyó de 5,6 a 2,8% la formación de las porciones neutras. Desde el punto de vista del transcurso de la reacción carece de importancia de donde procede el hidrógeno en el modo de procedimiento de gas en circuito, ya sea del proceso de deshidrogenación ya sea del hidrógeno extraño al sistema agregado.
10

Para lograr rendimientos óptimos también en el modo de trabajo en circuito, tal como se describió en el caso del procedimiento abierto, es oportuno vigilar la composición del gas de circuito y las cantidades de hidrógeno y de amoníaco, que eran aportadas a los oxalcohilatos empleados para la aminólisis.
15

Independientemente del modo de procedimiento en que se realice la aminólisis para formar éter-aminas secundarias, después de terminada la reacción debe separarse del catalizador. El producto filtrado proporciona entonces la éter-amina secundaria de elevada concentración porcentual y de color claro.
20

Se ha manifestado como favorable desechar sólo 2 a 5 % de la cantidad separada de catalizador y reemplazarla por catalizador de nueva aportación. El catalizador renova
25

do de este modo vuelve al proceso. De acuerdo con ese sistema se tiene como suficiente, referido al oxalcohilato empleado, con un consumo de catalizador muy pequeño y rentable. Este se encuentra en 0,2 - 0,3% o también en valores inferiores, dependiendo del número de las cargas por las que se ha pasado.

Aparte del modo de reacción abierto y del modo de reacción cerrado existen para la aminólisis según el invento también mezclas de ambos procedimientos. La forma de reacción mixta se presenta en determinados casos del procedimiento en circuito, en los cuales, por ejemplo, el gas recirculado en los aparatos es desplazado, hacia el final de la reacción, total o parcialmente por hidrógeno y al mismo tiempo se extrae del sistema la cantidad de gas correspondiente es decir se trabaja del modo abierto. El método mixto se presenta además cuando, durante el proceso de gas en circuito se retira, y naturalmente se introduce también, constantemente una determinada cantidad de gas. Esta disposición se ha manifestado como muy favorable si durante todo el tiempo de reacción se quisiera trabajar con una proporción constante de amoníaco a hidrógeno, por ejemplo de 1:1.

La modificación de la composición del gas en una instalación de gas en circuito cerrado, que está llena por ejemplo con NH_3 y H_2 , puede realizarse también aumentando la

presión por ejemplo mediante adición dosificada de H_2 o aumentando el volumen de la circulación de gas de modo que se incluya en el sistema de gas en circuito un recipiente de reserva de tamaño adecuado, lleno con H_2 o con NH_3 .

5 La exposición de los modos de procedimiento abiertos, cerrados y mixtos se efectuó desde el punto de vista de la realización discontinua. Naturalmente también es posible realizar el proceso según el invento total o parcialmente de modo continuo, por ejemplo en un sistema tubular, 10 en varios reactores conectados uno detrás de otro en recipientes dispuestos a modo de cascada. Antes de que penetren en el siguiente reactor los gases NH_3 y H_2 necesarias en el caso de la disposición de cascada o en otro modo de trabajo escalonado, deberá separarse por condensación el 15 agua de reacción conjuntamente arrastrada.

También en el caso de un procedimiento continuo es posible realizar la fase final de la aminólisis en condiciones distintas que en el caso de la reacción principal. En lugar de trabajarse a $200^{\circ}C$ y con una mezcla gaseosa de 20 NH_3 y H_2 el último espacio de reacción puede ser alimentado también a $180^{\circ}C$ y con hidrógeno puro. Un tiempo de reacción más corto para la fase final en comparación con la reacción principal se logra en el caso de un procedimiento continuo, haciendo que el último reactor sea correspondientemente más 25 pequeño. Evidentemente son posibles también procedimientos

parcialmente continuos.

Aparte de catalizadores susceptibles de ser suspendidos y bombeados se pueden emplear para el procedimiento continuo también catalizadores granulares o filamentosos.

5 Los datos que se dieron con ocasión de los modos de reacción abiertos, cerrados y mixtos en cada caso acerca de la composición del gas, de la cantidad del gas, de la presión, de la temperatura y de otros factores, sirven evidentemente siempre para las tres formas de realización, y además también para modos de procedimientos continuos y otros del presente invento.

10 Las éter-aminas secundarias resultan en este procedimiento con alta concentración y elevada pureza. Constituyen productos intermedios valiosos para la preparación de agentes tensioactivos. A causa de su elevado grado de pureza técnica son especialmente apropiados para reacciones adicionales, especialmente por el grupo amino secundario, por ejemplo para la preparación de los acetatos de las éter-aminas secundarias mencionadas, que son apropiados como agentes para tratamiento de preparación de fibras sintéticas.

20 En parte, las éter-aminas propiamente dichas ya tienen propiedades tensioactivas interesantes desde el punto de vista técnico.

25



Ejemplo 1

Carga empleada: 200 g de decanol técnico (92% C₁₀ y 8% C₈) oxalcoholado con 4 moles de óxido de propileno;

5 Índice de hidroxilo: 143,5;

Peso molecular: 391;

Catalizador: 4 g de catalizador de polvo de níquel sobre tierra de infusorios con 55% de Ni con activador especial.

10 200 g del producto de partida antes mencionado son sometidos en un modo de realización abierto a la aminólisis en un aparato de vidrio con adición de 4 g = 2% del catalizador estabilizado de polvo de níquel. El conjunto de aparatos consistía en un matraz de cuatro bocas de 500 ml

15 con agitador, termómetro, tubo para introducción de amoníaco e hidrógeno así como una boca de salida, que estaba unida directamente con un colector graduado para separación de agua. Este estaba unido con un refrigerante atemperado a aproximadamente 90°C y unido seguidamente con un refrigerante con agua fría. El colector para separación de agua estaba ajustado de manera tal que las porciones orgánicas que habían pasado conjuntamente, que se acumulaban por encima del agua, podían volver al matraz de reacción.

20 Después de barrer con nitrógeno el conjunto de aparatos el contenido del matraz fue calentado a 200°C ha-

25

ciendo pasar a su través 33 litros de amoníaco y 27 litros de hidrógeno por hora. La cantidad mencionada de gas corresponde a 250 litros por kg y hora. La temperatura de 200°C fue mantenida durante 5 horas.

5 A continuación el producto de reacción fue tratado durante 1 hora más, también a 200°C con 27 litros de H₂ sólo. Tras separar por filtración el catalizador, se obtuvo la correspondiente éter-amina secundaria en un rendimiento de 88,7%.

10 Como impurezas resultaron además 4,8% de la éter-amina primaria y 5,0% de la éter-amina terciaria, así como 1,5 % de porciones neutras.

Ejemplo 2

15 Carga empleada: 7.000 g de un alcohol-oxetilato de la fórmula

R-(OCH₂CH₂)₅-OH R = alcoholo C_{12/14} de cadena recta;

Índice de hidroxilo 128;

Peso molecular 438;

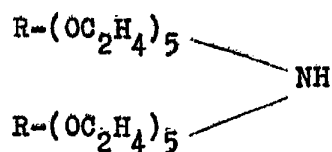
20 Catalizador: 280 g = 4% del mismo tipo que en el Ejemplo 1.

El alcohol que constituye el fundamento del alcohol-oxetilato es un alcohol graso de cadena recta de la serie del coco con aproximadamente 70% de C₁₂ y 30% de C₁₄.

25 El ensayo se llevó a cabo en un recipiente con una capacidad de 15 litros con los mismos equipos que en el Ejem

plo 1. También la realización de la aminólisis se efectuó
 fundamentalmente según el mismo modo de trabajo. No obs-
 tante durante el tiempo de reacción, que fue de 5,5 horas,
 a diferencia del Ejemplo 1 no se efectuó ninguna reacción
 5 posterior con hidrógeno. Durante toda la reacción se hizo
 pasar a través del matraz a 185°C una mezcla de 200 litros
 de hidrógeno y 200 litros de amoníaco por hora. Esto co-
 rresponde a una cantidad de gas de 57 litros por kg y hora.

El análisis del producto filtrado dió una éter-
 10 -amina secundaria de la fórmula



15 con un rendimiento de 87,8%. Como productos secundarios
 resultaron además de ello 4,3% de la éter-amina primaria
 correspondiente y 5,2% de la éter-amina terciaria así como
 2,7% de porciones neutras.

Ejemplo 3

Carga empleada : 1193 g de alcohol isotridecílico/6 moles
 de óxido de etileno de la fórmula $\text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6-\text{OH}$

$\text{R} = \text{iso-alcóhilo } \text{C}_{13}$;

25 Índice de hidroxilo: 122;

Peso molecular 460;

Catalizador : 5% de catalizador igual que en el Ejemplo 1.

La realización de la aminólisis se efectuó en un matraz de 2 litros con el equipo y del tipo que se indican en el Ejemplo 2.

En el caso del alcohol isotridecílico se trata de un alcohol intensamente ramificado procedente de la síntesis oxo.

Cantidad de gas: 100 litros/hora de H_2 y 100 litros/hora de NH_3 . Esto corresponde a 165 litros de gas por kg y hora;

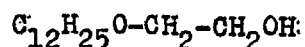
Temperatura de reacción 180°C;

Tiempo de reacción: 8,5 horas.

El análisis del producto filtrado dió una éter-amina secundaria del tipo de fórmula del Ejemplo 2 con un rendimiento de 90,1%. Como productos secundarios se encontraron además 3,7 % de la éter-amina primaria así como 6,2 % de porciones neutras.

Ejemplo 4

Carga empleada: Dodecilmonoglicoléter de la fórmula



Índice de hidroxilo : 244;

Peso molecular : 229,5.

Se empleó un producto destilado químicamente puro.

Como catalizador sirvió un catalizador en polvo de cobalto piróforo sobre tierra de infusorios, con manganeso en calidad de activador. Contenido de cobalto = 46%.

5 Aparte de las medidas precautorias, que son necesarias cuando se trabaja con catalizadores piróforos, se procedió igual que en el Ejemplo 1, pero sin tratamiento posterior con H₂.

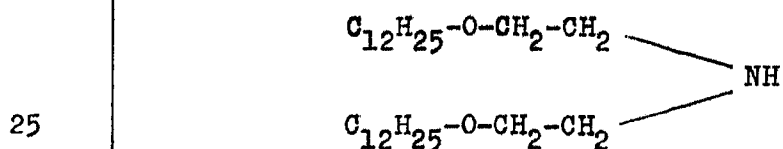
Carga empleada y condiciones de ensayo.

10 0,7 moles de dodecilmonoglicoléter = 150 g
 2,5% de catalizador = 3,75 g
 Amoníaco e hidrógeno = en cada caso 20 litros por hora.
 Temperatura en el matraz de reacción = 205°C.

15

La cantidad de gas empleada corresponde a aproximadamente 250 litros/kg y hora.

20 Después de un tiempo de reacción de 4 horas la cantidad de agua con contenido de amoníaco que se separaba se mantuvo constante en 14,7 ml. La aminólisis fue terminada y se separó por filtración del catalizador. El análisis de las éter-aminas resultantes en tal caso indicó 88,2% de lauroxietilamina secundaria de la fórmula



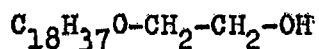
junto con 3,8 % de éter-amina primaria y 4,9% de éter-amina terciaria. En el producto filtrado de un intercambiador catiónico se determinaron además 3,5% de porciones neutras.

5

Ejemplo 5

Para la aminólisis con el fin de formar la éter-amina secundaria se emplearon 50 kg de un estearilmonoglicoléter destilado puro en las cadenas, de la fórmula general:

10



Datos característicos: Índice de hidroxilo = 179;
Peso molecular = 313,5.

15

El octadecilmonoglicoléter puro fue sometido a la aminólisis en un recipiente con sistema de agitación de 100 litros de acuerdo con el principio del modo de trabajo con gas en circuito.

20

El recipiente con sistema de agitación es alimentado con 50 kg del estearilmonoglicoléter y con 10 kg = 2% del catalizador de polvo de níquel del Ejemplo 1. Luego se cierra la tapa del recipiente. El barrido con nitrógeno se efectúa ya con intercalamiento del ventilador de gas en circuito y del sistema de calefacción. Después de haber desplazado el nitrógeno por amoníaco y de haberse aumentado la

25

temperatura del producto a 120°C, el ventilador para gas en

circuito fue ajustado a 13 m³/hora.

Después de 1 hora se había alcanzado la exigida temperatura de reacción de 200°C. Mediante una válvula de retención de presión se mantuvo una presión en el margen de 1 atmósfera mediante alimentación de NH₃ al conjunto de aparatos A 200°C y con 13 m³ de gas de circuito por hora se mantuvo la reacción hasta que en el dispositivo separador habían resultado aproximadamente 90% del agua de reacción, 2,8 litros en forma de agua amoniacal. Esto se logró después de 3 horas. En este momento la porción de hidrógeno en el gas de circuito fue aumentada de 25% a 70% mediante alimentación de una proporción de H₂/NH₃ en volumen de 5:2. Al mismo tiempo se disminuyó a 190-180°C la temperatura de reacción y se continuó trabajando después de 0,75 horas con 13 m³ de gas de circuito. Después de ello estaban terminadas la separación de agua y la reacción. A continuación se enfrió a 90°C, se barrió con N₂ y se separó por filtración del catalizador. Rendimiento = 44,5 kg, reacción para formar la éter-amina = 95%.

La éter-amina secundaria correspondiente al tipo de fórmula del Ejemplo 2 fue obtenida con un rendimiento de 87,1%.

Ejemplo 6

Para la aminólisis se empleó un alcohol C₁₄/18 oxie

tilado con 8 moles de óxido de etileno, con la siguiente distribución de cadenas carbonadas: $C_{14} = 5\%$, $C_{16} = 30\%$; $C_{18} = 65\%$.

5 El modo de trabajo y el conjunto de aparatos corresponden a los del Ejemplo 2.

Carga empleada : 6.550 g de oxetilato;

Índice de hidróxilo : 93,5;

Peso molecular 600;

10 Catalizador 5% como en el Ejemplo 1;

Cantidad de gas : 200 litros de H_2 por hora y
200 litros de NH_3 por hora.

Esto corresponde a aproximadamente 60 litros de gas por kg y hora;

15 Temperatura de reacción : $185^{\circ}C$;

Tiempo de reacción 13 horas.

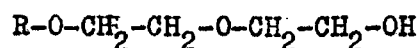
El producto de reacción obtenido con un rendimiento de 98% contenía en 91,1 % la éster-amina secundaria del tipo de fórmula del Ejemplo 2.

20

Ejemplo 7

Como alcohol oxetilado se empleó un estearildiglicoléter destilado, puro, de la fórmula

25



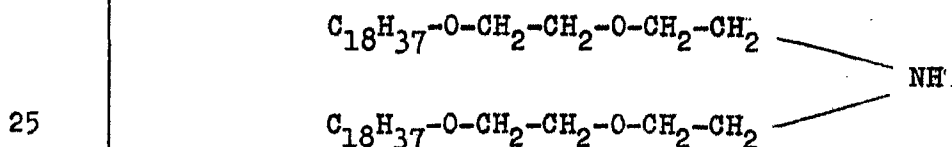
La realización del ensayo se efectuó correspondientemente al Ejemplo 4.

Carga empleada y condiciones de ensayo

5	0,445 moles de C ₁₈ -diglicoléter	: 160 g;
	Índice de hidroxilo	: 156;
	Peso molecular	: 359;
	3% de níquel-cobalto Raney Ni:Co 1:1	: 5,8 g referido a metal;
	Hidrógeno	: 40 litros/hora;
10	Amoniaco	: 200°C.

La cantidad empleada de gas corresponde a 500 litros por kg y hora. El catalizador Raney consiste en un catalizador de níquel y cobalto en suspensión acuosa, que había sido empleado húmeda con agua. El secado se efectúa imperativamente durante el calentamiento a la temperatura de reacción.

Después de un tiempo de reacción de 6 horas permaneció constante en 7,9 ml la cantidad de agua amoniacal que se separó. La reacción fue terminada, y se separó por filtración del catalizador. La éter-amina secundaria obtenida de la fórmula



5 poseía un grado de pureza de 86,2%. Las impurezas de éter-
-aminas primarias y terciarias se encontraban respectivamen
te en proporciones de 2,5% y 8,1%. En base al grado de con
versión de 96,8% se calcula un contenido de porciones neu
tras de 3,2%.

Ejemplo 8

10 Para ahorrar hidrógeno, a diferencia del Ejemplo
7, se trabajó en este ensayo con una mezcla gaseosa de hi
drógeno, amoníaco y nitrógeno en la proporción en volumen
de 40:40:20, en lugar de con una proporción de hidrógeno/
/amoníaco de 50:50. Todas las demás condiciones permane
cieron inalteradas.

15 Después de un tiempo de reacción de 6 horas se ob
tuvo la éter-amina secundaria de la fórmula del Ejemplo 7
con un rendimiento de 87,5%. Como impurezas se obtuvieron
además de ello 3,7% de la correspondiente éter-amina prima
ria y 5,3% de la éter-amina terciaria.

20 Ejemplo 9

Este ensayo se llevó a cabo con un oxetilato obte
nido por oxetilación de un alcohol oleílico técnico con 15
moles de óxido de etileno, según el mismo modo de trabajo
del Ejemplo 3.

25 Carga empleada : 1200 g de oxetilato;

Indice de hidroxilo : 56;
Peso molecular 1.000;
Catalizador; catalizador al 5%, como en el Ejemplo 1.

5 Condiciones de ensayo

Amoníaco 60 litros por hora;
Hidrógeno 60 litros por hora,
lo que corresponde a 100 litros/kg y hora;
Temperatura de reacción 180°C;
10 Tiempo de reacción: 17 horas.

Después de haberse separado del catalizador se obtuvo la correspondiente éter-amina secundaria en un rendimiento de 97,2%.

15 Ejemplo 10

1.200 g de un alcohol $C_{20/22}$ de cadena recta, oxetilado con 2 moles de óxido de etileno, fueron sometidos a la reacción para formar la éter-amina secundaria.

Indice de hidroxilo : 143;
20 Peso molecular : 393;
Catalizador : catalizador al 5% como en el Ejemplo 1.
La realización se efectuó según el esquema en el Ejemplo 3.

Condiciones de ensayo

25 Amoníaco 100 litros por hora;

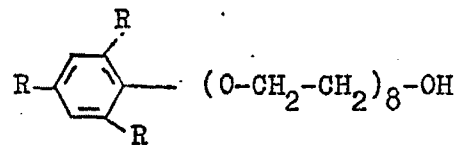
Hidrógeno : 100 litros por hora;
lo que corresponde a 166 litros/kg y hora.

A una temperatura de reacción de 180°C, el tiempo de reacción fue de 12 horas. El rendimiento de éter-aminas fue de 97,5%.

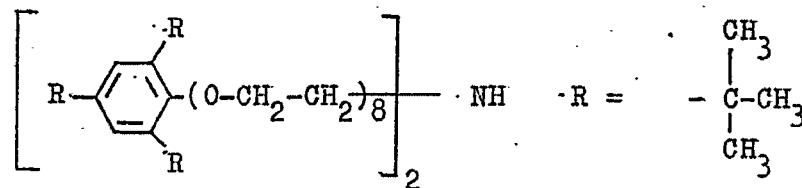
El análisis del producto filtrado dió 83,5 % de la éter-amina secundaria del tipo de fórmula del Ejemplo 2. Las porciones de éter-aminas primarias o terciarias fueron de 5,5 o respectivamente 9,7 %.

Ejemplo 11

Se hizo reaccionar un tributilfenol oxalcoholado con 8 moles de óxido de etileno con la siguiente constitución:



de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 3 en un modo de trabajo abierto para formar la éter-amina secundaria de la siguiente fórmula:



Carga empleada : 509 g de oxalcoholato del tributilfenol;

Índice de hidroxilo : 84,5;
 Peso molecular : 666;
 Catalizador al 4% con la composición del Ejemplo 1.

5

Condiciones de ensayo:

Amoníaco : 50 litros por hora;
 Hidrógeno : 50 litros por hora,
 lo que corresponde a 196 litros/kg y hora;
 Temperatura de reacción 180°C.

10

Después de 14 horas se separó del catalizador. La éter-amina secundaria fue obtenida con un grado de pureza de 92%. Como producto secundario habían resultado 8% de éter-amina primaria, pero nada de éter-amina terciaria.

15

Ejemplo 12

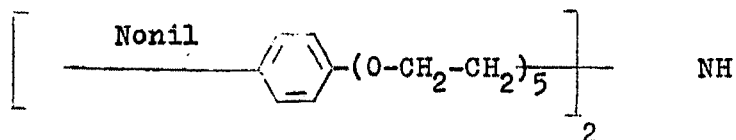
Como producto de partida para la preparación de una éter-amina secundaria sirvió un nonilfenol con 5 moles de óxido de etileno de la fórmula

20



La éter-amina secundaria obtenida a partir de ello corresponde al siguiente esquema de fórmula

25



5

Carga empleada : 555 g de oxalcoholato del nonilfenol;
 Índice de hidroxilo : 128;
 Peso molecular : 440
 Catalizador : 5% de catalizador del Ejemplo 1.

10

Condiciones de ensayo

La realización se efectuó de acuerdo con el Ejemplo 3;

15

Amoníaco : 50 litros por hora;
 Hidrógeno : 50 litros por hora,
 esto corresponde a 180 litros/kg y hora;
 Temperatura de reacción : 180°C;
 Tiempo de reacción : 15 horas.

20

Tras haber separado por filtración del catalizador, la éter-amina secundaria se obtuvo con un rendimiento de 91%. Como productos secundarios resultaron además sólo 4,6% de éter-aminas primarias pero nada de éter-amina terciaria y ninguna porción neutra.

25

Dado que el ejemplo anterior se llevó a cabo a 200°C en lugar de a 180°C en condiciones por lo demás igua-

les, el tiempo de reacción descendió a 6 horas. El contenido de éter-amina secundaria fue de 87,2%.

Ejemplo 13

5 Como alcohol oxetilado sirvió un alcohol olefílico técnico con 12 moles de óxido de etileno y un índice de yo do de 22.

Carga empleada : 1.200 g de oxalcoholato;

Índice de hidroxilo : 69,7;

10 Peso molecular : 805;

Catalizador : catalizador al 5% como en el
Ejemplo 1.

15 La aminólisis se llevó a cabo en un conjunto de aparatos de gas en circuito a base de aparatos de vidrio de 2.000 ml de capacidad análogamente al esquema 1 de la figura 1. En lugar del ventilador para gas en circuito de la instalación técnica se utilizó una bomba de manguera.

20 Después de haber llenado el matraz de reacción con 1.200 g de oxalcoholato y 60 g del catalizador de polvo de níquel estabilizado, el conjunto de aparatos fue barrido con nitrógeno y calentado. A 120°C se expulsó luego el ni-
trógeno mediante amoníaco y se conectaron el agitador y la bomba de recirculación. Después de haber agregado amoníaco
25 con 25 mm de Hg de presión previa y de haber retirado al mismo tiempo una pequeña cantidad de gas a través de una

conducción de ventilación, se alcanzó después de 1/4 horas la temperatura de reacción de 200°C. En este momento se cerró la conducción para gases de escape y el conjunto de aparatos permaneció en comunicación con la conducción de abastecimiento de amoníaco. La absorción de amoníaco se vigiló constantemente. La cantidad de gas en circuito fue de 120 litros por hora. Después de 4 horas estaban terminadas la separación de agua y la absorción de amoníaco.

La proporción molar de amoníaco a hidrógeno ascendía en la circulación de gas después de 1,5 horas a 43:57 y después de 4 horas a 77:23. En este momento, en el que estaba terminada la absorción de NH_3 , el contenido de gas del conjunto de aparatos fue cambiado por una mezcla gaseosa a base de 80% en volumen de H_2 y 20% en volumen de NH_3 . Después de haberse efectuado el cambio se continuó trabajando con la nueva mezcla de gases manteniendo la presión normal, reponiéndose una cantidad adicional de gas consumido, todavía durante 2 horas en el conjunto de aparatos cerrado a 200°C y con 120 litros de gas en circuito. Después de ello estaba terminado el ensayo, y la éter-amina obtenida fue separada por filtración del catalizador.

El rendimiento fue de 98,5% de la teoría. El análisis del producto filtrado dió en 92,5% una éter-amina secundaria del tipo de fórmula del Ejemplo 2. El índice de yodo había descendido de 22 a 9 durante el tiempo de reac-

ción de 6 horas. Como productos secundarios habían resultado 0,9% de éter-aminas primarias y 1,8 % de éter-aminas terciarias así como 4,8% de porciones neutras.

5

10

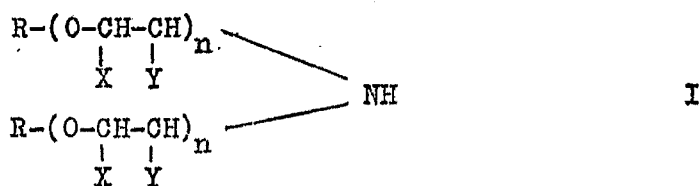
REIVINDICACIONES

15

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

1ª.- Procedimiento para la preparación de éter-aminas secundarias de la fórmula I

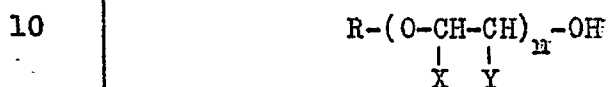
20



25

en que R significa un radical alcoholilo de 9 a 24 átomos de

carbono saturado o insaturado, un radical cicloalcohilo o un radical arilo eventualmente sustituido con grupos alcohilo, X e Y significan un átomo de hidrógeno o una radical metilo, pero no significando X e Y al mismo tiempo un radical metilo, y n representa un número entero de 1 a 15, en el caso de que R = fenilo o toliilo un número entero de 2 a 15, caracterizado porque se hacen reaccionar oxalcoholatos de la fórmula II



en que R, X, Y y n poseen los significados arriba mencionados, en fase líquida, con amoníaco e hidrógeno en presencia de catalizadores de hidrogenación-deshidrogenación, especialmente catalizadores de níquel y cobalto, con una velocidad de gas de por lo menos 10 litros/kg de oxalcoholato y hora, preferiblemente 50-500 litros, especialmente 50-300 litros, y a una temperatura de 150 a 250°C, especialmente alrededor de 170 a 210°C, y en el margen de la presión atmosférica a 0,5 hasta 1,5 atmósferas absolutas, y se evacúa el agua de reacción con la corriente gaseosa.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla gaseosa consiste en promedio durante todo el tiempo de reacción en 20-80% de hidrógeno

y en 80-20% de amoníaco.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un gas inerte.

5 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la fase gaseosa se conduce en circuito con simultánea separación por condensación del agua de reacción.

10 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque se conduce en circuito la fase gaseosa, se evacúa una parte y se la reemplaza por gas de nueva aportación.

15 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo sin adición de hidrógeno ajeno al sistema.

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque hacia el final de la reacción se aumenta la porción de hidrógeno en el gas de reacción o se trabaja con hidrógeno puro.

20 8ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ETHER-AMINAS SECUNDARIAS".

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

25

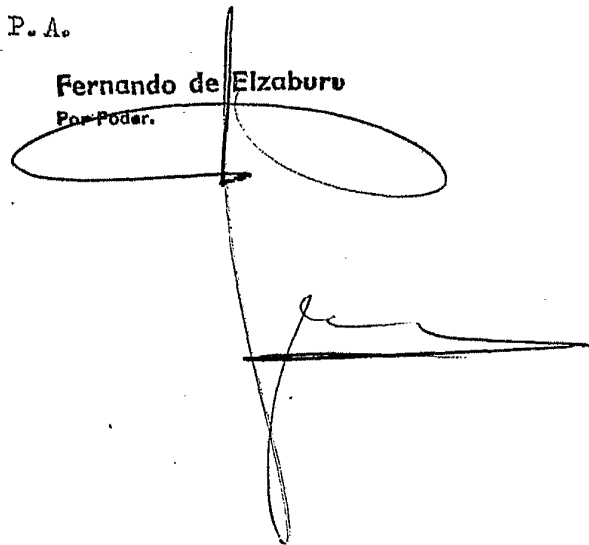
Esta Memoria consta de cuarenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 06. DIC. 1976

5

P. A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder.

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name and 'Por Poder.' The signature consists of a large loop at the top, a vertical line descending from it, and a horizontal line extending to the right from the bottom of the vertical line.

10

15

20

25

MPB.-