

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 544**

51 Int. Cl.:

C07C 209/16 (2006.01)

C07C 211/09 (2006.01)

C07C 211/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2012 E 12150709 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2484659**

54 Título: **Preparación de diaminas primarias lineales en su cadena principal, destinadas a la síntesis de poliamidas**

30 Prioridad:

03.02.2011 DE 102011003595

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.06.2014

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**BAUMANN, FRANZ-ERICH, DR.;
MARTIN, ANDREAS, DR.;
ULLRICH, MATTHIAS, DR.;
ROOS, MARTIN, DR.;
HANNEN, PETER, DR.;
PETRAT, FRANK-MARTIN, DR.;
HÄGER, HARALD, DR.;
KÖCKRITZ, ANGELA, DR.;
WALTHER, GUIDO y
DEUTSCH, JENS, DR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 464 544 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Preparación de diaminas primarias lineales en su cadena principal, destinadas a la síntesis de poliamidas

El invento se refiere a la transformación catalítica de dioles lineales en su cadena principal con unos números de carbonos de desde C4 hasta C31 para dar las correspondientes diaminas. La reacción se efectúa en una fase líquida o hipercrítica mediando utilización de unos compuestos complejos homogéneos que contienen rutenio como catalizadores. La ventaja del invento es la producción de diaminas primarias en una selectividad y una pureza tales que ellas son apropiadas para la síntesis de poliamidas.

Los dioles utilizados en el procedimiento conforme al invento se convierten químicamente con amoníaco en una sola etapa, sin la presencia adicional de hidrógeno molecular, directamente en las correspondientes diaminas. El catalizador que contiene rutenio que se necesita para esto, contiene de manera preferida, junto al metal activo, uno o más ligandos que actúan coordinando, tomados del conjunto de los compuestos de fósforo(III) o respectivamente de unos ligandos que contienen tanto grupos con un contenido de P(III) como también otros centros coordinadores para el metal activo.

Para la transformación de alcoholes con amoníaco en aminas primarias se han descrito en la ciencia y la técnica una serie de procedimientos realizados en una fase líquida, gaseosa o hipercrítica (véase el documento de patente británica GB 1195287).

El desafío para estos procedimientos consiste en el presente contexto en la consecución de unas altas selectividades para la amina primaria. Puesto que las alquilaminas son más nucleófilas que el amoníaco y su nucleofilia aumenta con el número de los grupos alquilo situados junto al átomo de nitrógeno, se favorece la formación de aminas lineales secundarias y terciarias. Además de ello, en el caso de la utilización de unos dioles como una sustancia de partida en tales reacciones, se observaba una selectividad limitada para la diamina, puesto que con frecuencia se aislaban también cantidades apreciables de un aminoalcohol intermedio. En el caso de unos dioles de cadena más corta, además de ello, la ciclización desempeña un cometido esencial como reacción alternativa (p.ej. Fischer y colaboradores, Catal. Today 1997, 37, 167-189).

Transformación directa de alcoholes con amoníaco en aminas primarias en presencia de unos catalizadores heterogéneos en una fase líquida, gaseosa o hipercrítica.

La conversión química en la fase gaseosa entra en consideración para unos alcoholes y dioles inferiores fácilmente evaporables. Ella se lleva a cabo con unos catalizadores heterogéneos en presencia de NH_3 y H_2 . Las altas temperaturas hasta de 400 °C y las presiones hasta de 300 bares, que se hacen necesarias, dan lugar en tal caso con frecuencia a la formación de unos indeseados productos intermedios, secundarios y consecutivos, tales como aminas, alquenos y alcanos secundarios/os y terciarios/os (mediante deshidratación/hidrogenación), de unas especies químicas cíclicas, así como, en el caso de los dioles, también de unos aminoalcoholes. También en la fase líquida se llevaban a cabo aminaciones directas en presencia de unos catalizadores heterogéneos; en algunos casos es difícil la diferenciación entre una fase gaseosa y una fase líquida con ayuda de la situación de datos existentes. Unos ejemplos acerca de la realización de una reacción en presencia de catalizadores heterogéneos son los documentos de patentes y las citas bibliográficas que se mencionan a continuación.

Así, el documento de patente europea EP 0963975 describe la aminación directa, entre otros compuestos, de alcoholes primarios y de 1,2- hasta 1,6-dioles en presencia de unos catalizadores oxidicos de Cu-Ni-Co soportados con ZrO_2 en presencia de hidrógeno. Según sean las condiciones de reacción, se pueden obtener aminoalcoholes, compuestos cíclicos o diaminas, siendo bajas las selectividades para diaminas que se describen. En el documento de patente alemana DE 1543377, unos dioles de C4 hasta C8 se someten a una aminación hidrogenante con unos catalizadores de Co-Cr-Mn en presencia de P_4O_{10} para formar las diaminas, en parte bajo unas presiones de hidrógeno hasta de 300 bares; de esta manera, a partir del 1,6-hexanodiol en una pasada se puede preparar 86,5 % de hexametildiamina. El documento DE 102006061045 (con unos catalizadores de Ni-Cu/ ZrO_2) y el documento DE 102006061042 (con unos catalizadores de Ni-Cu-Ru/ ZrO_2) describen la aminación hidrogenante de alcoholes o de compuestos di- y polihidroxílicos a unas temperaturas comprendidas entre 180 °C y 220-250 °C, pero de manera preferida la de alcoholes estearílicos.

El documento de solicitud de patente internacional WO 9638226 describe la aminación hidrogenante directa, entre otros compuestos, de unos alcoholes y dioles de desde C2 hasta C6, también con otros grupos funcionales, con amoníaco en presencia de unos catalizadores de Re-Cu-Ni-Co y/o Ru. En los documentos WO 2007093514 y WO 2007093552 se describe la aminación hidrogenante de etilenglicol en presencia de unos catalizadores de Ru-Co, la etilendiamina se aislaba, junto a otros productos, con unos rendimientos hasta de 57 %. En los ejemplos se emplea exclusivamente monoetanolamina como sustrato. El ciclohexanol se hace reaccionar a 260-300 °C, en presencia de aluminosilicatos de Ca, con NH_3 y 200 bares de H_2 para dar la ciclohexilamina. La preparación de diferentes monoaminas primarias se describe en los documentos DE 19859776 (en presencia de unos catalizadores de Cu-CuO/ TiO_2), WO 2008072428 (en presencia de unos catalizadores de Ru/ ZrO_2) y WO 2007077903 (en presencia de unos catalizadores de Ru/ Al_2O_3) a unas temperaturas de reacción de 180-250 °C.

Diferentes di- o poliéterdioles fueron sometidos asimismo a aminaciones hidrogenantes directas con amoníaco. En el documento DE 3903367 se describe la aminación de di(etilenglicol) en presencia de unos catalizadores de Zr-Cu-Ni-Co oxídicos, en el presente caso se obtienen como productos principales aminoetoxietanol y morfolina. Los poliéterdioles se someten a una aminación hidrogenante directamente a 220-250 °C en presencia de unos catalizadores de Ni Raney o de Co Raney, en tales casos se forma 0,06-0,12 % de aminas de grado más alto. La preparación de poliéteraminas en el documento de patente de los EE.UU. US 4153581 se efectúa a 140 °C en presencia de unos catalizadores de Co y Cu, que como otros componentes activos contienen Zn, Zr o Fe; en el presente caso, la proporción de los productos aminados en la mezcla de reacción es solamente de 12-60 por ciento en peso

Por Biker y colaboradores, se ha publicado un trabajo para la aminación directa continua de propanodiol en amoníaco hipercrítico (Angew. Chem. edición internacional de 1999, 38, 351-354). Aquí también se trata como temática acerca de la problemática de la selectividad para la diamina, que no sobrepasa un valor de 20 %.

El empleo adicional de hidrógeno en el sentido de una aminación hidrogenante, que se hace necesario en el caso de emplearse catalizadores heterogéneos, aumenta los costos. Para unos alcoholes y dioles alifáticos lineales de cadena más larga, tales procedimientos no son apropiados, puesto que en las necesarias condiciones de reacción, la descomposición por lo menos proporcional de la sustancia de partida y del producto pondría en duda su rentabilidad. Además de ello, las selectividades para la diamina, que se pueden conseguir, no son competitivas para unos usos en el sector de las poliamidas.

Transformación directa de alcoholes con amoníaco en aminas primarias con unos catalizadores homogéneos en la fase líquida.

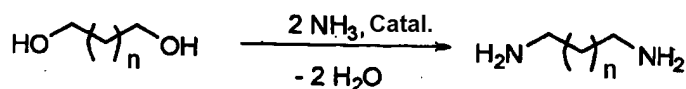
Acerca de la aminación directa en la fase líquida, catalizada de un modo homogéneo, para alcoholes primarios y secundarios, se conocen en la bibliografía científica y de patentes solamente muy pocos ejemplos. En este caso, la utilización de unos catalizadores de rutenio hace posible el concepto del "hidrógeno prestado" (de inglés borrowing hydrogen) (Williams y colaboradores Adv. Synth. Catal. 2007, 349, 1555-1575), es decir que el hidrógeno no se debe aportar de un modo suplementario, puesto que el equivalente de H₂, que se libera en primer lugar durante la deshidrogenación del alcohol en la primera etapa de reacción, es "aparcado" junto al catalizador y en una fase posterior del ciclo es incorporado de nuevo. Milstein y colaboradores (Angew. Chem. edición internacional de 2008, 47, 8661-8664) informaron acerca de la conversión química selectiva de alcoholes monovalentes, también de los funcionalizados, en la fase líquida en presencia de amoníaco en exceso y del complejo del tipo de pinza de rutenio y PNP carbonilcloro[4,5-bis(di-iso-propilfosfinometil)acridina]hidridorutenio(II). Los rendimientos conseguidos de una amina primaria ascendían a 78-96 %. Las conversiones químicas se efectuaban en el seno de un disolvente a 7,5 bares y 135-180 °C a lo largo de 12-36 horas. No eran aminados los alcoholes multivalentes ni tampoco los secundarios. En el documento WO 2010018570 se describe además de ello también el empleo de unos ligandos del tipo de pinza de PNP basados en quinolinilo, con unos resultados comparables.

El documento DE 102010040560 describe la aminación de monoalcoholes exclusivamente secundarios con carbonilcloro[4,5-bis(di-iso-propilfosfinometil)acridina]hidridorutenio(II). Beller y colaboradores (Angew. Chem. 2010, 122, 8303) así como Vogt y colaboradores (Angew. Chem. 2010, 122, 8307) describen al mismo tiempo la preparación de aminas primarias a partir de unos alcoholes secundarios con unos rendimientos hasta de 93 %. con un catalizador preparado in situ a partir de los compuestos precursores de Ru o respectivamente de P(III) dodecacarboniltrirutenio(0) y 2-(diciclohexilfosfino)-1-fenil-1H-pirrol (cataCXium®PCy). Tampoco en este caso se emplearon dioles de ningún tipo como sustancias de partida.

Con ayuda de los documentos de patentes y las citas bibliográficas, que se han mencionado, no se puede presuponer que los procedimientos catalíticos antes expuestos sean transferibles de igual manera a unos alcoholes multivalentes. Las reacciones secundarias más arriba mencionadas pueden desempeñar un cometido limitador de la selectividad; en la fase líquida sucede, además de ello, que son posibles unas oligomerizaciones pasando por unos aminoalcoholes formados de una manera intermedia. Una misión del presente invento es, por consiguiente, poner a disposición un procedimiento de una sola etapa, que suministre tales diaminas primarias lineales en su cadena principal. La ventaja de uno de tales procedimientos, en comparación con el estado de la técnica, es la producción selectiva directa de tales diaminas en una alta pureza, que después de otra sencilla etapa de purificación eventualmente permite la utilización directa de las mismas en la producción de poliamidas. Está vinculada con esto una simplificación esencial del desarrollo técnico de uno de tales procesos.

Es objeto del presente invento un procedimiento para la preparación de unas diaminas primarias lineales en su cadena principal a partir de los correspondientes dioles mediante una conversión química con amoníaco y/o con un compuesto que pone en libertad amoníaco o respectivamente con mezclas de los mismos, en una fase líquida o hipercrítica y en presencia de un catalizador de rutenio homogéneo. El procedimiento conforme al invento se refiere de manera preferida a la conversión química directa de uno o varios dioles lineales en su cadena principal con unos números de carbonos de desde C4 hasta C31, de manera más preferida con una cadena principal de desde C5 hasta C31 y de manera especialmente preferida con una cadena principal de desde C6 hasta C31, con amoníaco y/o con un compuesto que pone en libertad amoníaco o respectivamente con mezclas de los mismos como una

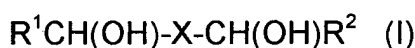
- fuente de nitrógeno, de acuerdo con el método del "hidrógeno prestado", es decir sin ninguna fuente externa de hidrógeno adicional. La Ecuación de reacción 1 muestra, con el fin de proporcionar una ilustración, un esquema general de la reacción realizada con el conjunto presentado como ejemplo de unos dioles doblemente situados en los extremos, de cadena lineal, con amoníaco, sin que estas menciones constituyan restricciones de ningún tipo. A partir de los dioles se pueden sintetizar directamente de esta manera unas diaminas primarias lineales en su cadena principal, que son apropiadas para el empleo como monómeros en la producción de poliamidas



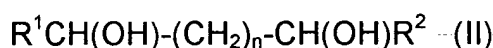
Ecuación de reacción 1:

- Esquema general para la reacción de unos dioles lineales en su cadena principal para dar las correspondientes diaminas primarias con ayuda de la reacción, dada a modo de ejemplo, del conjunto de los dioles doblemente situados en los extremos, de cadena lineal, con amoníaco ($n = 2-29$; Catal. = catalizador de Ru).

Por el concepto de "dioles lineales en su cadena principal" se entienden en el marco del presente invento unos dioles de la fórmula general (I),

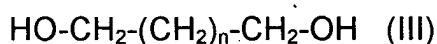


- constituyendo R^1 y R^2 en cada caso y de una manera independiente entre ellos, hidrógeno o unos sustituyentes con 1-7 átomos de carbono, de manera preferida hidrógeno o unos grupos alquilo con 1-7 átomos de carbono, y de manera todavía más preferida hidrógeno o metilo, y siendo la unidad X un radical orgánico saturado o insaturado, que puede contener elementos de los grupos de boro, carbono, nitrógeno y oxígeno del sistema periódico de los elementos químicos (grupos principales 3^o-6^o en el sistema periódico de los elementos químicos) de manera preferida en particular los elementos carbono, nitrógeno y oxígeno. De manera preferida, X es una unidad de cadena principal de carbonos con un número de n unidades de alquileo (grupos $-\text{CH}_2-$), es decir que se trata de unos dioles de la fórmula general (II),



- teniendo R^1 y R^2 en cada caso y de una manera independiente entre ellos, los significados más arriba mencionados, representando en particular hidrógeno o metilo, y siendo $n = 0-29$ de manera preferida $n = 1-29$, y de manera especialmente preferida $n = 2-29$.

Son particularmente preferidos unos dioles de cadena lineal de la fórmula general (III),



- siendo $n = 2-29$, de manera preferida $n = 3-29$, y de manera especialmente preferida $n = 4-29$. En el caso de unas mezclas de compuestos de las fórmulas generales (I), (II) y (III), la proporción en la mezcla del compuesto que está presente en la menor cantidad, referida a la mezcla, es más pequeña que 50 % en peso, de manera más preferida más pequeña que 10 % en peso, de manera todavía más preferida más pequeña que 1 % en peso, y de manera especialmente preferida más pequeña que 0,1 % en peso.

- Unas ventajas del procedimiento conforme al invento consisten en la evitación de procedimientos de múltiples etapas y de la formación de productos de acoplamiento. No se deben introducir etapas de aislamiento y purificación intermedias de ningún tipo. Se pueden emplear unos substratos sensibles a la temperatura (es decir térmicamente), que por ejemplo se basan en unas materias primas renovables. Por consiguiente, se pueden hacer accesibles para

la síntesis de poliamidas de alto valor unos nuevos componentes diamínicos, que hasta ahora no estaban a disposición o no lo estaban en esta calidad.

El procedimiento conforme al invento para la preparación de diaminas primarias lineales en su cadena principal comprende de manera preferida las siguientes etapas:

- 5 I. Carga de un recipiente de reacción con uno o varios dioles lineales en su cadena principal o bien a) como una fase fluida por disolución o suspensión en un apropiado disolvente o en una apropiada mezcla de disolventes, o b) como una fase fluida por fusión de los uno o varios dioles, o c) como una fase sólida mediante carga en seco de los uno o varios dioles o d) de una combinación de estas etapas, eventualmente con incorporación en la mezcla de un catalizador de rutenio o respectivamente de sus compuestos
- 10 II. Adición de un catalizador de rutenio o respectivamente de sus compuestos precursores, siempre que esto no haya sucedido ya en la etapa 1, así como de amoníaco y/o de un compuesto que pone en libertad amoníaco o respectivamente de unas mezclas de los mismos;
- 15 III. Ajuste de las necesarias condiciones de reacción y de la realización de la conversión química;
- IV. Eventualmente un aislamiento y una purificación de la o respectivamente las diamina(s) formadas.

Como recipientes de reacción para la realización de las conversiones químicas se adecuan por ejemplo todos los tipos corrientes de autoclaves, así como todos los tipos corrientes de aparatos, que trabajan según el principio de la circulación paralela o respectivamente en sentidos opuestos de los materiales, tales como por ejemplo unos reactores tubulares, sin que esta mención constituya ninguna restricción; todos éstos se pueden hacer funcionar, según sea el medio específico y/o según sean las condiciones específicas de la respectiva reacción, sin presión o bajo una presión comprendida entre 1 y 1.000 bares, de manera preferida entre 5 y 500 bares y de manera especialmente preferida entre 5 y 100 bares. Esta presión puede ser generada mediante el amoníaco introducido a presión y/o mediante la carga del reactor con otro gas, que de manera preferida es inerte, tal como por ejemplo nitrógeno o argón y/o mediante la formación de amoníaco in situ a partir de un compuesto que pone en libertad amoníaco o respectivamente de unas mezclas de los mismos y/o mediante un ajuste de la deseada temperatura de reacción.

En el caso de los catalizadores usados en el procedimiento conforme al invento en la Etapa II. del procedimiento se trata de manera preferida de unos catalizadores de rutenio, en particular de unos compuestos complejos de rutenio y de un ligando que tiene por lo menos un grupo de P(III). Por consiguiente, los mencionados catalizadores contienen de manera preferida, sin que esta mención constituya ninguna restricción, unos ligandos con por lo menos una funcionalidad capacitada para la coordinación, que comprendan fósforo trivalente, por ejemplo con unas funcionalidades de fosfanos. De manera especialmente preferida, se utilizan los denominados ligandos del tipo de pinza (en inglés pincer) tridentados, que junto a grupos con fósforo trivalente contienen además unos elementos estructurales capacitados para la coordinación, que asimismo pueden coordinar con el rutenio. Éstos se pueden basar en este caso en unos elementos de los grupos de boro, carbono, nitrógeno y oxígeno del sistema periódico de los elementos químicos (grupos principales 3°-6° del sistema periódico de los elementos químicos). Unos grupos coordinadores preferidos, sin que estas menciones constituyan restricciones algunas, son en este contexto unos donantes de C, N u O.

Para la preparación de los catalizadores usados en el procedimiento conforme al invento en la Etapa II. del procedimiento, se puede aportar, sin que estas menciones constituyan restricciones algunas, rutenio en forma de compuestos precursores. Éstos son unas sales de rutenio o unos compuestos complejos de rutenio, en cuyos casos unos ligandos débilmente coordinados son reemplazados in situ fácilmente mediante unos grupos de P(III) y/o mediante unos grupos que se basan en elementos de los grupos de boro, carbono, nitrógeno y oxígeno del sistema periódico de los elementos químicos, de manera preferida donantes de C, N u O, durante una posible formación previa del catalizador o al reunir el componente de rutenio y el componente de ligando. Unos ejemplos de tales compuestos precursores de rutenio del catalizador de rutenio que se ha de emplear, cuya mención sin embargo no significa ninguna restricción, son cloruro de rutenio(III), acetato de rutenio(III), acetilacetato de rutenio(III), dodecacarboniltrirutenio(0), carbonilclorohidridotris(trifenilfosfano)rutenio(II) o di- μ -clorobis[cloro-(p-cimol)-rutenio(II)].

Unos catalizadores apropiados de manera preferente para el procedimiento, cuya mención sin embargo no significa ninguna restricción, son unos compuestos complejos de rutenio con unos ligandos del tipo de pinza tridentados o unos compuestos complejos de rutenio con unos fosfanos mono- o bidentados. Éstos, por analogía al modo de procedimiento más arriba mencionado, se pueden producir in situ a partir de unos compuestos precursores correspondientemente apropiados en forma de unas mezclas de sustancias que los contienen; asimismo se pueden emplear como catalizadores, sin que este modo de procedimiento especial constituya ninguna restricción, unos compuestos complejos de rutenio y de un ligando, que para ello con anterioridad han sido aislados en sustancia por un experto en la especialidad, de acuerdo con unos procedimientos correspondientemente usables. Unos catalizadores apropiados de manera especialmente preferida que se han de mencionar a modo de ejemplo, pero cuya mención no significa ninguna restricción, son en este caso unos compuestos complejos de rutenio con un

ligando del tipo de pinza tridentado, en particular carbonilcloro[4,5-bis(di-iso-propil-fosfinometil)acridina]-hidridorrutenio(II), o unos compuestos complejos de rutenio con un fosfano mono- o bidentado, o un compuesto complejo preparado in situ a partir de dodecacarbonilrutenio(0) y del fosfano 2-(d ciclohexilfosfino)-1-fenil-1*H*-pirrol (cataCXium®PCy).

- 5 Como proporción preferida del catalizador de rutenio o de los correspondientes compuestos precursores que contienen Ru y P(III), se añade, referido al diol, una proporción situada en el intervalo de 0,01-20 % en moles, de manera preferida en el intervalo de 0,01-6 % en moles, y de manera especialmente preferida en el intervalo de 0,25-6 % en moles.

10 Como relación preferida de los grupos de Ru a los de P(III) en unos catalizadores previamente aislados en sustancia o preparados in situ a partir de unos compuestos precursores correspondientemente apropiados o respectivamente de unas mezclas de sustancias que los contienen, en el caso de unos compuestos complejos de rutenio con unos ligandos del tipo de pinza tridentados o de los fosfanos bidentados, se escoge una relación molar situada en el intervalo de 1:1-1:20, de manera preferida en el intervalo de 1:2-1:6, y de manera especialmente preferida en el intervalo de 1:2-1:3; en el caso de unos compuestos complejos de rutenio con unos fosfanos monodentados, la preferida relación molar está situada en el intervalo de 1:1-1:20, de manera más preferida en el intervalo de 1:1-1:6, y de manera especialmente preferida en el intervalo de 1:1-1:2.

15 En el procedimiento conforme al invento, en la Etapa II. del procedimiento se añaden amoníaco y/o un compuesto que pone en libertad amoníaco o respectivamente mezclas de los mismos. Unos ejemplos de tales compuestos, sin que esta enumeración constituya ninguna restricción, son urea, ácido úrico, sales de amonio, así como unos derivados de una amida primaria tal como por ejemplo, sin que tampoco esta enumeración constituya ninguna restricción, carbamatos, carbaminatos, semicarbazidas y semicarbazoles tanto simétricos/as como asimétricos/as así como sales de aminio o respectivamente unos ésteres orgánicos o inorgánicos de todos los mismos. De manera preferida se emplea el amoníaco propiamente dicho, pudiendo emplearse éste en forma de amoníaco líquido o gaseoso.

- 25 Como una relación molar preferida entre la suma de las funcionalidades de hidroxilo del uno o de los varios dioles y de los equivalentes de amoníaco, que puede resultar a partir del amoníaco empleado y/o del compuesto que pone en libertad amoníaco o respectivamente de la suma de tales compuestos, se ajusta un intervalo de 1:2-1:5.000, de manera preferida un intervalo de 1:10 y 1:1.000 y de manera especialmente preferida de 1:20-1:500.

30 Como una temperatura preferida de reacción la Etapa III. del procedimiento conforme al invento se ajusta una temperatura situada en el intervalo de 60-220 °C, de manera preferida en el intervalo de 90-180 °C, y de manera especialmente preferida en el intervalo de 125-165 °C.

35 Como una presión preferida durante la conversión química en el procedimiento conforme al invento, se ajusta una presión comprendida entre 1 y 1.000 bares, de manera más preferida entre 5 y 500 bares y de manera especialmente preferida entre 5 y 100 bares. Esta presión puede ser generada mediante el amoníaco introducido a presión y/o mediante la carga del reactor con otro gas, preferiblemente inerte, tal como por ejemplo nitrógeno o argón, y/o mediante el amoníaco resultante in situ a partir de un compuesto que pone en libertad amoníaco o respectivamente de mezclas de tales compuestos, y/o mediante un ajuste de la deseada temperatura de reacción.

40 Como una concentración preferida del o respectivamente de los dioles empleados en un disolvente o en un medio hipercrítico durante la realización de la reacción del procedimiento conforme al invento, se ajusta una concentración situada en el intervalo de 0,1-10.000 mmol/l, de manera preferida en el intervalo de 5-1.000 mmol/l, y de manera especialmente preferida en el intervalo de 10-500 mmol/l. Como un medio hipercrítico se utiliza de manera preferida amoníaco hipercrítico.

45 Se pueden emplear unos disolventes o unas mezclas de disolventes. De manera preferida se pueden emplear unos disolventes orgánicos escogidos entre los conjuntos de los alcoholes, éteres, arenos o compuestos alifáticos terciarios y/o neopentílicos. De manera especialmente preferida se pueden emplear, sin que estas menciones constituyan ninguna restricción, terc.-butanol, 2-metil-2-butanol, tolueno, xileno, mesitileno, dioxano, tetrahidrofurano, ciclohexano, metil-terc.-butil-éter y anisol o mezclas de los mismos. No existen unos requisitos especiales en lo que se refiere a la pureza de los disolventes.

50 Las diaminas lineales en su cadena principal, formadas en la Etapa III. del procedimiento, pueden ser aisladas y purificadas eventualmente en una Etapa IV. del procedimiento. Por ejemplo, la mezcla de reacción obtenida puede ser filtrada y sometida a una destilación, con el fin de aislar a la o respectivamente las diamina(s) formada(s). Otros procedimientos de purificación, conocidos por un experto en la especialidad, son asimismo posibles. Por ejemplo, sin que esta mención marque ninguna restricción, una diamina primaria lineal en su cadena principal, preparada según una realización de la reacción conforme al invento, puede ser purificada o respectivamente alimentada directamente a una subsiguiente policondensación, mediante el recurso de que el diaminiiodoato ("sal de nylon"). que se ha de emplear precisamente en esta policondensación, se prepara in situ por adición de una cantidad aproximadamente

estequiométrica de los correspondientes ácidos dicarboxílicos, se purifica o respectivamente aísla de acuerdo con unos métodos conocidos por un experto en la especialidad y a continuación se emplea entonces.

El invento se ha de explicar seguidamente con mayor detalle mediante unos Ejemplos, que no han de ser vistos como ninguna restricción del invento.

5 Ejemplo 1

Conversión química de 1,19-nonadecanodiol

3,01 g (10,0 mmol) de 1,19-nonadecanodiol y 151 mg (0,25 % en moles) de carbonilcloro-[4,5-bis(di-isopropilfosfinometil)acridina]hidrorrutenio(II) se disuelven bajo un gas protector en 25 ml de 2-metil-2-butanol y se transfieren a un autoclave provisto de un agitador, un sistema de calefacción y un aparato medidor de la temperatura. A continuación se introducen dosificadamente en el autoclave, a través de una prensa de husillo, 6 ml de amoníaco líquido. El autoclave se cierra y su contenido se agita a 140 °C durante 48 h. La presión interna sube en tal caso desde 22 hasta 40 bares. Después de un enfriamiento, el contenido del reactor es filtrado a través de tierra de infusorios (Kieselgur), el material filtrado es concentrado por evaporación hasta sequedad y el residuo es sometido a una destilación en un tubo de bolas. El rendimiento de la diamina primaria lineal es: 2,02 g (68 % del valor teórico; p.e._{0,8mbar} (punto de ebullición a 0,8 milibares) 170-185 °C), el grado de conversión del diol lineal es: >99 %.

Ejemplo 2

Conversión química de 1,12-dodecanodiol

La reacción y el tratamiento se efectuaron en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, con 10,0 mmol de 1,12-dodecanodiol. El rendimiento de la diamina primaria lineal es: 1,36 g (68 % del valor teórico; p.e._{0,8mbar}: 115-125 °C), el grado de conversión del diol lineal es: >99 %.

Ejemplo 3

Conversión química de 1,8-octanodiol

La reacción se efectuó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, con 10,0 mmol de 1,8-octanodiol. El rendimiento y el grado de conversión se determinaron mediante una cromatografía de gases con ayuda de unos compuestos comparativos disponibles comercialmente. El rendimiento de la diamina primaria lineal es: 78 %, el grado de conversión del diol lineal es: >99 %.

Ejemplo 4

Conversión química de 1,6-hexanodiol

La reacción se efectuó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, con 10,0 mmol de 1,6-hexanodiol. El rendimiento y el grado de conversión se determinaron mediante una cromatografía de gases con ayuda de unos compuestos comparativos disponibles comercialmente. El rendimiento de la diamina primaria lineal es: 55 %, el grado de conversión del diol lineal es: >99 %.

Ejemplo 5

35 Conversión química de 1,8-octanodiol

Una mezcla de 10,0 mmol de 1,8-octanodiol, 12 % en moles de 2-(diciclohexilfosfino)-1-fenil-1*H*-pirrol (cataCXium®PCy) y 4 % en moles de Ru₃(CO)₁₂ se disuelve bajo un gas protector en 25 ml de 2-metil-2-butanol y se transfiere a un autoclave provisto de un agitador, un sistema de calefacción y un aparato medidor de la temperatura. A continuación se introducen dosificadamente en el autoclave a través de una prensa de husillo 6 ml de amoníaco líquido. El autoclave se cierra y su contenido se agita a 170 °C durante 48 h. La presión interna subió en tal caso desde 22 hasta 40 bares. Después de un enfriamiento, el contenido del reactor es filtrado a través de tierra de infusorios (kieselgur). El rendimiento y el grado de conversión se determinan mediante una cromatografía de gases con ayuda de unos compuestos comparativos disponibles comercialmente. El rendimiento de la diamina primaria lineal es: 17 %, el grado de conversión del diol lineal es: 96 %.

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de diaminas primarias lineales en su cadena principal a partir de los correspondientes dioles por una conversión química con amoníaco y/o con un compuesto que pone en libertad amoníaco o respectivamente con unas mezclas de los mismos en una fase líquida o hiperocrítica en presencia de un catalizador de rutenio homogéneo.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que se emplean uno o varios dioles lineales en su cadena principal con unos números de carbonos de desde C4 hasta C31.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que como catalizador de rutenio se emplea un compuesto complejo de ligando de rutenio con por lo menos un grupo de P(III).
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que un compuesto precursor de Ru del catalizador de rutenio que se ha de emplear, seleccionado entre el conjunto que comprende cloruro de rutenio(III), acetato de rutenio(III), acetilacetato de rutenio(III), dodecacarbonilrutenio(0), carbonilclorohidrottris(trifenilfosfano)rutenio(II) o di- μ -clorobis[cloro(p-cimol)rutenio(II)] se emplea in situ para su posible formación previa o su preparación.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que se emplean unos catalizadores de rutenio con unos ligandos del tipo de pinza tridentados, o unos catalizadores de rutenio con unos fosfatos mono- o bidentados.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que como un catalizador de rutenio con un ligando del tipo de pinza tridentado se emplea el carbonilcloro-[4,5-bis(di-isopropilfosfinometil)acridina]hidrorrutenio(II).
- 30 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que como un catalizador de rutenio se emplea un compuesto complejo preparado in situ a partir del dodecacarbonilrutenio(0) y del fosfano 2-(diclohexilfosfino)-1-fenil-1*H*-pirrol (cataCXium®PCy).
- 35 8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, que comprende las etapas de procedimiento de
I. Cargar un recipiente de reacción con uno o varios dioles lineales en su cadena principal o bien a) como una fase fluida por disolución o suspensión en un apropiado disolvente o en una apropiada mezcla de disolventes, o b) como una fase fluida por fusión del uno o de los varios dioles, o c) como una fase sólida mediante carga en seco del uno o de los varios dioles o d) de una combinación de ellos, eventualmente con introducción en la mezcla de un catalizador de rutenio o respectivamente de sus compuestos precursores, según uno de los modos de proceder a) hasta d) mencionados.
40 II. Añadir un catalizador de rutenio o respectivamente sus compuestos precursores, siempre que esto ya no haya sucedido en la Etapa I., así como amoníaco y/o un compuesto que pone en libertad amoníaco o respectivamente unas mezclas de los mismos.
III. Ajustar las necesarias condiciones de reacción y realizar la conversión química.
IV. Eventualmente aislar y purificar la o respectivamente las diamina(s) formada(s).
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que en la Etapa II. de procedimiento la temperatura de reacción se ajusta en el intervalo de 60-220 °C.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado por que se emplea amoníaco en forma de amoníaco líquido o gaseoso.

- 5 11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado por que la relación molar entre la suma de las funcionalidades de hidroxilo del uno o de los varios dioles y de los equivalentes de amoníaco, que puede resultar a partir del amoníaco empleado y/o del compuesto que pone en libertad amoníaco, se ajusta en el intervalo de 1:2-1:5.000.
12. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, caracterizado por que la reacción se efectúa a unas presiones de reacción situadas en el intervalo de 1-1.000 bares.
- 10 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que la presión de reacción se genera mediante amoníaco y/o mediante la carga del reactor con otro gas, de manera preferida inerte, tal como por ejemplo nitrógeno o argón, y/o mediante el amoníaco que resulta in situ a partir de un compuesto que pone en libertad amoníaco o respectivamente de unas mezclas de los mismos, y/o mediante un ajuste de la deseada temperatura de reacción.
- 15 14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 hasta 13, caracterizado por que se emplean unos disolventes orgánicos seleccionados entre el conjunto de los alcoholes, éteres, arenos o compuestos alifáticos terciarios y/o neopentílicos.
- 20 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado por que el disolvente orgánico se selecciona entre terc.-butanol, 2-metil-2-butanol, tolueno, xileno, mesitileno, dioxano, tetrahidrofurano, ciclohexano, metil-terc.-butil-éter y anisol o unas mezclas de los mismos.