

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 140**

51 Int. Cl.:

**C07C 209/72** (2006.01)

**C07C 211/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2009 E 09827996 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2364291**

54 Título: **1,2-diaminociclohexano y procesos químicos**

30 Prioridad:

**18.11.2008 US 115577 P**

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

**17.06.2015**

73 Titular/es:

**INVISTA TECHNOLOGIES S.A R.L. (100.0%)  
Zweigniederlassung St. Gallen, Pestalozzistrasse  
2  
9000 St. Gallen, CH**

72 Inventor/es:

**AMEY, RONALD, L.**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

**ES 2 538 140 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).

**1,2-diaminociclohexano y procesos químicos****Descripción****5 Campo de la invención**

10 **[0001]** La descripción de este documento se refiere a un proceso de transformación química empleando los pasos de hidrogenación de 1,2-fenilendiamina (o-fenilendiamina; OPD) en el correspondiente compuesto cicloalifático, 1,2-diaminociclohexano (DCH), por hidrogenación de la diamina aromática en agua que contiene amoniaco y un borohidruro inorgánico en el presencia de un catalizador de rodio soportado.

**ÁMBITO DE LA INVENCION**

15 **[0002]** La divulgación que aquí se recoge se refiere al proceso de transformación química en el que se emplean los pasos de la hidrogenación de 1,2-p- fenilendiamina ( o- fenilendiamina, OPD) para el correspondiente compuesto cicloalifático y 1,2- diaminociclohexano (DCH), mediante la hidrogenación de la diamina aromática en agua que contenga amoniaco y un borohidruro inorgánico en presencia de un catalizador de soporte de rodio.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

20 **[0003]** Litvin y sus colaboradores (Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya, Khimicheskaya, 4, pp., 854-857, abril, 1973) hidrogenaron 1,3- y 1,4- p- fenilendiamina en varios solventes a 120°, 8.101 kilopascales (1.175 psia), en presencia de catalizadores de soporte Ru y Rh.

25 **[0004]** La Patente de EE.UU. nº 4.181,680 que se refiere al proceso para la hidrogenación de una bis-metilamina aromática a una temperatura de 50° a 150°C, de 3.549 a 13.891 kilopascales (de 500 a 2.000 psig), en agua y en presencia de un catalizador de soporte de rutenio y en ausencia de amoniaco añadido.

30 **[0005]** Patente de EE.UU. nº 5.360,934 que se refiere al proceso de hidrogenación catalítica para la conversión de aminas aromáticas en compuestos hidrogenados en los cuales el catalizador es el rodio sobre un soporte de kappa-alúmina.

35 **[0006]** Patente de EE.UU. nº 5.981,801 que se refiere al método para la preparación de diaminas cicloalifáticas mediante la hidrogenación de la diamina aromática en presencia de un aire u oxígeno catalizador de rutenio previamente tratado.

40 **[0007]** Patente de Japón nº 59216852,5/23/83, Nippon Kayaku, Sociedad Limitada, que se refiere al proceso de hidrogenación para la producción de diaminas alifáticas a partir de las correspondientes diaminas aromáticas mediante el uso de un catalizador de soporte de rodio en el agua y en presencia de sodio o fosfato de potasio y amoniaco, una alquilamina secundaria o terciaria.

45 **[0008]** H.C. Brown y C.A. Brown, JACS (revista de la Sociedad Americana de Química), 84,1494-1495 (1962) revela la preparación de un potente catalizador metálico de platino mediante el tratamiento de soluciones de sales metálicas de platino con borohidruro acuoso de sodio. Estos catalizadores no estaban preparados sobre soportes como por ejemplo el carbón.

50 **[0009]** Patente de EE.UU. nº 3.869,521 reclama un proceso de hidrogenación catalítica para la conversión de compuestos alquibencenos con el correspondiente ciclohexano mediante el uso de un catalizador de soporte metálico de transición que se prepara impregnando el soporte con una solución de sal metálica de transición y reduciendo la sal metálica de transición in-situ, utilizando para ello una solución de borohidruro de sodio.

**[0010]** Sería deseable proporcionar un método mejorado para la síntesis de 1,2-diaminociclohexano que funciona con presiones de bajas a moderadas para así proporcionar un rendimiento y una conversión comercialmente útiles.

**55 RESUMEN DE LA INVENCION**

60 **[0011]** La invención proporciona un proceso para la fabricación de 1,2-diaminas cicloalifáticas que consiste en el contacto de una 1,2-diamina aromática con hidrógeno en solvente polar prótico y en presencia de borohidruro inorgánico, amoniaco y un catalizador heterogéneo compuesto de al menos un elemento seleccionado de entre el grupo formado por Ru, Rh, Pd y Pt.

**[0012]** En una materialización, los solventes polares próticos pueden tener la estructura ROH donde R es hidrógeno o un grupo alquilo. El grupo alquilo puede tener de 1 a 6 carbonos.

65

[0013] Los borohidruros inorgánicos adecuados contienen los borohidruros metálicos alcalinos. Los ejemplos contienen borohidruro de sodio, borohidruro de litio, borohidruro de potasio y cianoborohidruro de sodio. En una materialización, el borohidruro inorgánico es borohidruro de sodio.

5 [0014] En una materialización, el catalizador heterogéneo se compone de al menos un elemento seleccionado de entre el grupo formado por Ru y Rh.

10 [0015] En otra materialización, la suma de los pesos de Ru, Rh, Pd y Pt se compone del 1% al 10% en peso de dicho catalizador heterogéneo, por ejemplo, del 3% al 5% en peso de dicho catalizador heterogéneo. Los soportes de catalizador adecuados contienen soportes que conocen los expertos en el arte de la catálisis heterogénea para estar en gran medida inertes con los solventes de amina. Los ejemplos contienen carbono, alúmina y titania. Los materiales microporosos que están en gran medida inertes pueden utilizarse también para los solventes de amina. Los ejemplos de tales materiales contienen zeolitas y soportes estratificados.

15 [0016] El catalizador heterogéneo puede estar compuesto de un óxido de al menos un elemento seleccionado de entre el grupo formado por Ru, Rh, Pd y Pt. En esta materialización, la suma de los pesos de Ru, Rh, Pd y Pt puede estar compuesta de más del 50% en peso del catalizador heterogéneo, por ejemplo 70% o más. En otra materialización, el catalizador heterogéneo está formado fundamentalmente por dicho óxido.

20 [0017 ] El proceso de las materializaciones arriba mencionado consiste en más contactos con el hidrógeno a una temperatura que va desde, aproximadamente, unos 120° a unos 200° C y a una presión de 1.000 a 2.500 psig.

25 [0018 ] En una materialización, la invención incluye un proceso de fabricación de 1,2-diaminociclohexano que consiste en el contacto de 1,2 -p-fenilendiamina, contenida en un solvente polar prótico, con hidrógeno en presencia de un borohidruro inorgánico, amoníaco y catalizador de soporte de rodio donde dicho solvente polar prótico se selecciona de entre un grupo formado por agua, metanol, etanol, isopropanol y combinaciones de los mismos.

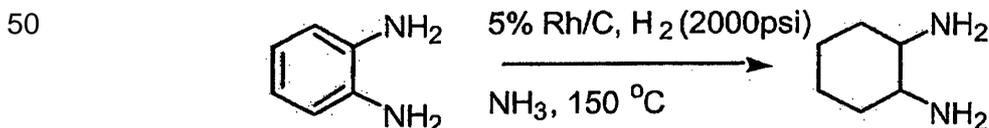
30 [0019 ] Las materializaciones de la invención incluyen el contacto del alimento con el hidrógeno a una temperatura que va desde, aproximadamente, unos 120° a unos 200° C y a una presión manométrica de 1.000 a 2.500 libras por pulgada cuadrada manométrica (psig). [Las presiones facilitadas como libras por pulgada cuadrada manométrica (psig) están en relación con una atmósfera. 1 libra por pulgada cuadrada= 6,895 kilopascales. Una atmósfera es el equivalente a 101.325 kilopascales y una atmósfera supone aproximadamente 14,7 libras por pulgada cuadrada absolutas (psia) o aproximadamente 0 libras por pulgada cuadrada manométrica (psig)].

35 [0020 ] En una materialización, el proceso utiliza un catalizador de soporte de rodio. Otro catalizador de metal útil puede contener rutenio. En otra materialización, el catalizador de rodio se sustenta sobre carbono y contiene del 1% al 10% en peso de rodio. Otros soportes de catalizador útil pueden contener alúmina.

40 [0021 ] . En otra materialización, el catalizador de soporte de rodio puede contener del 3% al 5% en peso de rodio (de 6.996 a 17.338 kilopascales).

45 [0022 ] Las divulgaciones proporcionan aquí un perfeccionamiento de este proceso donde la conversión global y el criterio selectivo se han mejorado y el proceso de presiones de funcionamiento se ha reducido de manera que se proporciona una rentabilidad global más favorable.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE UNA MATERIALIZACIÓN



[0023 ] El material inicial de la diamina aromática es 1,2-p-fenilendiamina (o- fenilendiamina, OPD).

60 [0024 ] El proceso de hidrogenación puede llevarse a cabo en la fase líquida, normalmente en presencia de un solvente o de una combinación de solventes. Los solventes polares próticos contienen agua, alcoholes (metanol, etanol, isopropanol, etc) y combinaciones de los mismos. La conveniencia de utilizar agua como solvente prótico por razones de coste y de facilidad de manipulación hace que resulte ventajoso.

65 [0025 ] La hidrogenación se puede llevar a cabo principalmente en operaciones de agitación, con flúidos y por lotes a temperaturas de 120° a 200° C y a presiones de 6.996 a 17.338 kilopascales (de 1.000 a 2.500 psig).

**[0026 ]** Los catalizadores útiles contienen rodio que se sustenta sobre alúmina, titania, zeolitas o carbono y que generalmente contienen del 1% al 10% en peso de rodio, por ejemplo, del 3% al 5% en peso de rodio. En una materialización el soporte es el carbono.

**[0027 ]** Las zeolitas útiles contienen esas zeolitas que conocen los expertos en catálisis heterogéneas para estar en gran medida inertes en presencia de aminas, borohidruros inorgánicos o ambos bajo condiciones de reacción para convertir 1,2- p-fenilendiamina en 1,2-diaminociclohexano. Estas condiciones de reacción pueden incluir el contacto con hidrógeno, amoníaco, 1,2-p-fenilendiamina y solventes polares próticos a temperaturas que van desde, aproximadamente, 120° hasta unos 200°C y a una presión de 1.000 a 2.500 psig (de 6.996 a 17.338 kilopascales).

**[0028 ]** Las zeolitas naturales o sintéticas, una clase de hidrosilicatos de aluminio (también conocidos como aluminosilicatos cristalinos) tienen una estructura abierta de redes tridimensionales con poros definidos y canales en el cristal y pueden utilizarse como catalizador de ácido heterogéneo en el proceso de la presente invención. El tamaño de la partícula de la zeolita puede ser de menos de 0,5 micras, por ejemplo, menos de 0,1 micras o incluso menos de 0,05 micras. Los ejemplos de zeolitas útiles contienen faujasita (descrita en EP- A 492807), zeolita Y, zeolita Beta (descrita en la Patente de EE.UU. nº 3.308,069), ZSM-5 (descrito en la Patente de EE.UU. nº 3.702,886, MCM-22 (descrito en la Patente de EE.UU. nº 4.954,325), MCM-36 (descrito en la Patente de EE.UU. nº 5.250,277), MCM-49 (descrito en la Patente de EE.UU. nº 5.236,575), MCM-56 (descrito en la Patente de EE.UU. nº 5.362,697), PSH-3 (descrito en la Patente de EE.UU. nº 4.439,409), SSZ-25 (descrito en la Patente de EE.UU. nº 4.826,667) y análogos.

**[0029 ]** Otros óxidos pueden utilizarse como soportes de catalizador a condición de que estén inertes en presencia de aminas, borohidruros inorgánicos o ambos bajo condiciones de reacción como las descritas aquí. Por ejemplo, la preparación de dióxido de circonio dopado con sulfato se divulga en la Patente de EE.UU. nº. 5.149,862. Los ejemplos de soportes oxidicos adecuados pueden contener también dióxido de circonio, dióxido de titanio, óxido de hafnio, óxido de itrio, óxido de hierro (III), óxido de aluminio, óxido de estaño (IV), dióxido de silicio, óxido de zinc o combinaciones de estos óxidos.

**[0030 ]** En una materialización, ambos amoníacos (NH<sup>3</sup>) y un borohidruro inorgánico, por ejemplo el borohidruro de sodio, se añaden a la mezcla de reacción. Las cantidades de estos componentes pueden ajustarse con una cantidad razonable de ensayo y error con los objetivos de incrementar la conversión del material inicial y mejorar el criterio selectivo para DCH. El amoníaco puede añadirse de 3 a 15 equivalentes molares en relación con la o-fenilendiamina inicial (OPD). Los borohidruros inorgánicos (por ejemplo: el borohidruro de sodio) pueden añadirse de 0,02 a 0,20 equivalentes molares en relación con el OPD inicial.

**[0031 ]** La mezcla de reacción puede entonces elaborarse en función de las posibilidades que conoce la persona experta en filtración para sacar el catalizador, seguido de una destilación para aislar el producto DCH refinado.

#### EJEMPLO

**[0032 ]** El análisis de los productos de reacción se hace utilizando cromatografía de gases (GC). Los ejemplos de aparatos GC adecuados contienen, por ejemplo, el Agilent 6890 N GC (o su actual equivalente, el sistema Agilent 7890 A GC) disponible en la corporación Tecnologías Agilent , Grupo de Ciencias de la Vida y Análisis Químicos, bulevar Stevens Creek 5301, Santa Clara, CA 95051-7201 EE.UU.

**[0033 ]** En un ejemplo, una mezcla de 8,0 gramos de OPD, 0,2 gramos de borohidruro de sodio, 15 gramos de amoníaco (NH<sup>3</sup>), 1,6 gramos de G106B/W® al 5% (p/p) Rh de catalizador en polvo de carbono de la corporación Evonik y 60 mililitros de agua desionizada se cargan dentro de un autoclave con volumen de 300 centímetros cúbicos, presurizado a 6.996 kilopascales con hidrógeno a temperatura ambiente y calentado después durante 3 horas a 125°C con una presión final de 13.891 kilopascales (2.000 psig). La técnica GC analiza los productos de reacción. Estos productos son: 83,4%(p/p) 1,2-diaminociclohexano (DCH), 2,1% (p/p) 2-aminociclohexanol, 8,9%(p/p)OPD, 1,2% (p/p) fenazinas, 2,0% (p/p) ciclohexilamina, 0,1% (p/p) anilina y 2,0% (p/p) materiales de mayor punto de ebullición.

**[0034 ]** En un ejemplo comparativo, una mezcla de 8,0 gramos de OPD, 30 gramos de amoníaco, 1,6 gramos de G106B/W® al 5% (p/p) Rh de catalizador en polvo de carbono de la corporación Evonik, 0,5 gramos de trietilamina y 60 ml de agua desionizada se cargan dentro de un autoclave con volumen de 300 centímetros cúbicos, presurizado a 6.996 kilopascales (1.000 psig) con hidrógeno a temperatura ambiente y calentado después durante 4 horas a 150°C, con una presión final de 13.891 kilopascales (2.000 psig). Los productos de reacción se sacan del autoclave con dioxano una vez que la técnica GC los ha enfriado y analizado. Estos productos son: 71,4%(p/p) 1,2-diaminociclohexano (DCH), 1,0%(p/p) 2-aminociclohexanol, 14,8% (p/p) OPD, 9,8%(p/p) fenazinas, 2,5%(p/p) ciclohexilamina y 0,5%(p/p)anilina.

**Reivindicaciones**

- 5 1. Un proceso para la fabricación de 1,2- diaminas cicloalifáticas que consiste en el contacto de 1,2-diamina aromática con hidrógeno en solvente polar prótico en presencia de un borohidruro inorgánico, amoníaco y un catalizador heterogéneo compuesto de al menos un elemento seleccionado de entre el grupo formado por Ru, Rh, Pd y Pt.
- 10 2. El proceso de reclamación 1 en el que dicho solvente polar prótico tiene la estructura ROH donde R es hidrógeno o un grupo alquilo.
3. El proceso de reclamación 2 en el que dicho grupo alquilo tiene de 1 a 6 carbonos.
4. El proceso de reclamación 1 en el que dicho borohidruro inorgánico es un borohidruro metálico alcalino.
- 15 5. El proceso de reclamación 4 en el que dicho borohidruro inorgánico se selecciona de entre el grupo formado por borohidruro de sodio, borohidruro de litio, borohidruro de potasio y cianoborohidruro de sodio.
6. El proceso de reclamación 5 en el que dicho borohidruro inorgánico es borohidruro de sodio.
- 20 7. El proceso de reclamación 1 en el que dicho catalizador heterogéneo se compone de al menos un elemento seleccionado de entre el grupo formado por Ru y Rh.
8. El proceso de reclamación 1 en el que la suma de los pesos de Ru, Rh, Pd y Pt se compone del 1% al 10% en peso de dicho catalizador heterogéneo.
- 25 9. El proceso de reclamación 8 en el que la suma de los pesos de Ru, Rh, Pd y Pt se compone del 3% al 5% en peso de dicho catalizador heterogéneo.
- 30 10. El proceso de reclamación 1 en el que dicho catalizador heterogéneo esta compuesto de un óxido de al menos un elemento seleccionado de entre el grupo formado por Ru, Rh, Pd y Pt.
- 35 11. El proceso de reclamación 10 en el que dicho catalizador heterogéneo está formado fundamentalmente por dicho óxido.
- 40 12. El proceso de reclamación 8 en el que dicho catalizador heterogéneo se compone de un soporte que está en gran medida inerte con aminas bajo condiciones de reacción para convertir 1,2- diaminas aromáticas en diaminas cicloalifáticas.
- 45 13. El proceso de reclamación 8 en el que dicho catalizador heterogéneo se compone de al menos un soporte seleccionado de entre el grupo formado por alúmina, titania, zeolitas y materiales microporosos estratificados.
14. Un proceso de fabricación de 1,2-diaminociclohexano que consiste en el contacto de 1,2-p- fenilendiamina contenida en un solvente polar prótico con hidrógeno en presencia de un borohidruro inorgánico, amoníaco y un catalizador de soporte de rodio en el que dicho solvente polar prótico se selecciona de entre el grupo formado por agua, metanol, etanol, isopropanol y combinaciones de los mismos.
- 50 15. El proceso de reclamación 1 ó reclamación 14 consiste en más contactos con el hidrógeno a una temperatura de 120° a 200° C y a una presión de 6.996 a 17.338 kilopascales (1.000 a 2.500 psig).
- 55 16. El proceso de reclamación 14 en el que dicho catalizador de soporte de rodio se compone de rodio sobre carbono y en el que dicho catalizador de soporte de rodio contiene del 1% al 10% en peso de rodio.
17. El proceso de reclamación 14 en el que dicho catalizador de soporte de rodio contiene, aproximadamente, del 3% al 5% en peso de rodio.

60

65