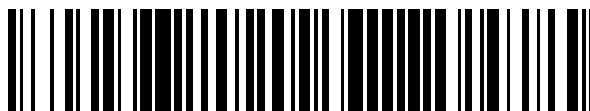


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 547**

51 Int. Cl.:

**C07C 213/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2007 PCT/EP2007/006037**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.12.2016 WO2008067857**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2007 E 07765119 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2099738**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de poli(éter-aminas)**

30 Prioridad:

**06.12.2006 DE 102006057457**

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

**21.06.2017**

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)  
Rothausstrasse 61  
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

**BÜHRING, DIRK;  
GALLAS, ANDREAS;  
RAAB, KLAUS;  
SCHERL, FRANZ XAVER y  
WACHSEN, OLAF**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 618 547 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

Procedimiento para la preparación de poli(éter-aminas)

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de poli(éter-aminas) mediando utilización de catalizadores con cobalto.

5 Las poli(éter-aminas) contienen por lo menos un grupo de polialquilenglicol, que influye decisivamente sobre sus propiedades. En el caso de una alta proporción de unidades de poli(etilenglicol) se obtienen unas poli(éter-aminas) solubles en agua y en el caso de una alta proporción de unidades de poli(propilenglicol) se obtienen unas poli(éter-aminas) insolubles en agua. Además de ello mediante la modificación de las masas moleculares de los poli(alquilenglicoles) se puede influir sobre el punto de fusión y la viscosidad de las poli(éter-aminas). Mediante la  
10 elección de apropiados alcoholes de partida para la alcoxilación, se pueden conseguir propiedades tensioactivas. Además de ello, con alcoholes multivalentes se pueden constituir unas poli(éter-aminas) ramificadas, que luego conducen a unas aminas multivalentes después de la aminólisis. De esta manera, mediante la elección de unos apropiados poli(alquilenglicoles), se establecen múltiples y variadas posibilidades de influir deliberadamente sobre las propiedades de una poli(éter-amina) basada en ellos.

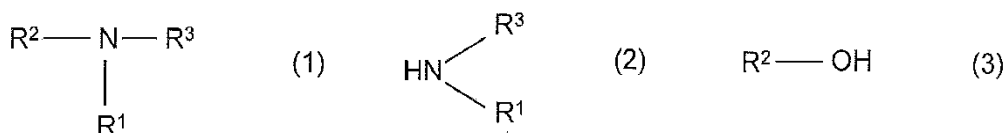
15 El estado de la técnica divulga diferentes procedimientos para la preparación de poli(éter-aminas).

El documento de patente alemana DE-A-16 43 426 describe un procedimiento para la preparación de poli(oxialquilaminas), partiendo de los correspondientes alcoholes mediando utilización de un catalizador con níquel, cobre y cromo, que contiene de 60 a 85 % en moles de níquel, de 14 a 37 % en moles de cobre y de 1 a 5 % en moles de cromo.

20 El documento de patente de los EE.UU. US-4.618.717 describe un procedimiento para la preparación de aminas primarias, partiendo de éteres monoalquílicos de oxietilenglicol mediando utilización de un catalizador, que contiene de 50 a 90 % en peso de níquel de 10 a 15 % en peso de cobre y de 0,5 a 5 % en peso de los elementos cromo, hierro, titanio, torio, zirconio, manganeso, magnesio o zinc.

25 El documento de solicitud de patente internacional WO-03/076386 enseña unos catalizadores cuya masa activa catalíticamente contiene, antes del tratamiento con hidrógeno, de 22 a 40 % en peso de compuestos oxigenados del zirconio, calculado como  $ZrO_2$ , de 1 a 30 % en peso de compuestos oxigenados del cobre, calculado como  $CuO$ , de 15 a 50 % en peso de compuestos oxigenados del níquel, calculado como  $NiO$ , siendo mayor que 1 la relación molar de níquel a cobre, de 15 a 50 % en peso de compuestos oxigenados del cobalto, calculado como  $CoO$ , y menos que 1 % en peso de un metal alcalino, calculado como el óxido de metal alcalino, y unos procedimientos para la  
30 preparación de aminas mediante reacción de alcoholes, aldehídos o cetonas primarios/as o secundarios/as, a temperatura elevada y a presión elevada, con hidrógeno y compuestos nitrogenados seleccionados entre el conjunto formado por amoníaco, aminas primarias y secundarias, en presencia de estos catalizadores.

35 El documento WO-2007/000236 enseña un procedimiento para la preparación de aminas de la Fórmula (1), en donde  $R^2$  representa un radical orgánico que comprende entre 2 y 600 grupos alcoxi, y  $R^1$  y  $R^3$  son iguales o diferentes y representan hidrógeno o un radical orgánico con 1 hasta 400 átomos de carbono, en el que un compuesto de la Fórmula (2) y un compuesto de la Fórmula (3) se ponen en contacto, en presencia de hidrógeno, con un catalizador que contiene metales y cuyo contenido de metales se compone de cobalto en por lo menos 80 % en peso.



40 El documento US-5 352 835 describe un catalizador con soporte para la aminólisis, que se utiliza para la conversión química de poli(alquilenglicoles) en las correspondientes aminas. En este caso, el catalizador se compone de 15 a 30 % en peso de níquel, de 3 a 20 % en peso de cobre, de 0,5 a 1 % en peso de molibdeno y de por lo menos 50 % en peso de  $\gamma$ -óxido de aluminio, que sirve como material de soporte.

45 El documento US-4 766 245 describe un procedimiento para la preparación de poli(oxialquilen)poliaminas partiendo de los correspondientes alcoholes mediando utilización de un catalizador de níquel/aluminio Raney que se compone de níquel en 60 a 75 % en peso y de aluminio en 40 a 25 % en peso.

El documento DE-A-36 08 716 describe un procedimiento para la preparación de poli(oxialquilen)poliaminas partiendo de los correspondientes alcoholes mediante utilización de un catalizador de níquel Raney o de níquel/aluminio Raney, que adicionalmente contiene todavía de 0,2 a 5 % en peso de molibdeno.

5 El documento US-5 003 107 describe un procedimiento para la aminación en condiciones reductoras de polioxitetrametilenglicoles mediante utilización de un catalizador, que contiene de 70 a 75 % en peso de níquel, de 20 a 25 % en peso de cobre, de 0,5 a 5 % en peso de cromo y 1 a 5 % en peso de molibdeno.

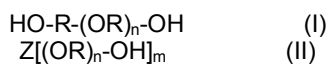
10 El documento DE-A-44 28 004 describe un procedimiento para la preparación de aminas, partiendo de unos alcoholes, en el que el catalizador contiene de 20 a 85 % en peso de Zr, de 1 a 30 % en peso de Cu, de 30 a 70 % en peso de Ni, de 0,1 a 5 % en peso de Mo, de 0 a 10 % en peso de aluminio y/o manganeso, calculados en cada caso como el respectivo óxido.

El documento de solicitud de patente los EE.UU US-A-2003/0139289 describe un procedimiento mejorado para la preparación de aminas, partiendo de alcoholes, aldehídos o cetonas, mediante un catalizador que, junto a níquel, cobre y cromo, contiene además estaño.

15 El documento DE-A-19 53 263 describe un procedimiento para la preparación de aminas, partiendo de unos alcoholes, mediante un catalizador. La proporción de metales del catalizador se compone de Co y Ni en 70 a 95 % y de cobre en 5 a 30 %. En este caso la relación ponderal de Co a Ni se extiende desde 4:1 hasta 1:4.

El documento DE-A-102 11 101 describe un procedimiento para la preparación de aminas partiendo de alcoholes o aldehídos, en el cual el catalizador contiene de 22 a 40 % de Zr, de 1 a 30 % de Cu, de 15 a 50 % de Ni, de 15 a 50 % de Co, calculado en cada caso como el respectivo óxido.

20 El documento DE-A-15 70 542 divulga un procedimiento para la preparación de poli(éter-aminas), caracterizado por que unos poliéteres de las Fórmulas I o II



25 en las que R significa un radical alifático con 2 hasta 4 átomos de C, Z representa un radical alifático, aralifático, aromático o alicíclico de valencia dos hasta seis, que puede estar interrumpido una vez o múltiples veces mediante grupos de éter o amina o grupos de carboxamida, de uretano o urea, n representa unos números enteros comprendidos entre 1 y 50 y m es = de 2 hasta 6 según sea la valencia de Z, hacen reaccionar bajo presión, en presencia de agua e hidrógeno, con ayuda de un catalizador de hidrogenación - deshidrogenación, que se compone principalmente de un elemento del 8º subgrupo de la serie de los elementos, con amoníaco, a 200 hasta 280°C, preferiblemente a 220 hasta 250°C.

35 De modo sorprendente, se encontró por fin que unas poli(éter-aminas) o respectivamente poli(oxialquilen)aminas, particularmente poli(éter-aminas) o respectivamente poli(oxialquilen)aminas, se pueden preparar a partir de los correspondientes alcoholes y de amoníaco o respectivamente aminas, en presencia de hidrógeno, con altos/as grados de conversión y selectividades, utilizando un catalizador heterogéneo cuyo contenido de metales, referido al catalizador reducido y seco, sin ningún material de soporte eventualmente presente, se compone o bien de cobalto en por lo menos 80 % en masa o de unos metales tomados del conjunto formado por cobalto y aluminio en por lo menos 80 % en masa, y que comprende menos que 5 % en masa de cobre.

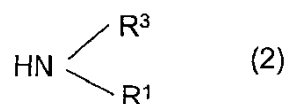
40 Se pueden utilizar tanto unos catalizadores con soporte que, aparte de la porción metálica activa catalíticamente, contienen todavía un material de soporte, como también unos catalizadores metálicos sin ningún material de soporte adicional, tales como por ejemplo los denominados "catalizadores Raney".

El procedimiento es apropiado para la preparación tanto continua como también discontinua de poli(éter-aminas).

Es objeto del invento, por consiguiente un procedimiento para la preparación de poli(éter-aminas) Fórmula 1



45 en la que n es un número de 1 hasta 20, R<sup>2</sup> representa un radical orgánico que contiene entre 2 y 600 grupos oxialquilenos, y R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> son iguales o diferentes y representan hidrógeno o un radical orgánico con 1 hasta 400 átomos de carbono, en el que un compuesto de la Fórmula 2



se pone en contacto con un compuesto de la Fórmula 3



- 5 en presencia de hidrógeno con un catalizador en el reactor de lecho sólido que contiene metales y cuyo contenido de metales, referido al catalizador reducido y seco, sin el material de soporte eventualmente presente, o bien se compone de cobalto en por lo menos 95 % en masa o, en el caso de los catalizadores Raney, de metales del conjunto formado por cobalto y aluminio en por lo menos 80 % en masa, conteniendo el catalizador menos que 5 % en masa de cobre.
- 10 El catalizador utilizado para el procedimiento conforme al invento contiene, referido al catalizador reducido y seco, sin ningún material de soporte eventualmente presente, o bien por lo menos 95 % en masa de cobalto o, en el caso de los catalizadores Raney, preferiblemente por lo menos 85 % en masa, particularmente por lo menos 90 % en masa, especialmente por lo menos 95 % en masa de metales tomados del conjunto formado por cobalto y aluminio. En el caso de los catalizadores Raney se prefiere que el contenido de cobalto esté situado más alto que el contenido de aluminio.
- 15 El catalizador, junto a cobalto o a cobalto, y aluminio puede contener en proporciones secundarias, todavía otros metales, tales como níquel, cromo, hierro, torio, manganeso, molibdeno, zinc, litio y/o estaño. Estas proporciones, referidas al catalizador reducido y seco, sin ningún material de soporte eventualmente presente, están situadas por debajo de 20 % en masa, preferiblemente por debajo de 15 % en masa, particularmente por debajo de 10 % en masa y especialmente por debajo de 5 % en masa.
- 20 Se encontró que un bajo contenido de cobre del catalizador es ventajoso particularmente en el caso de la preparación de poli(éter-aminas) primarias. Esto implica a catalizadores Raney y a catalizadores con soporte. El contenido de cobre del catalizador, referido al catalizador reducido y seco, sin ningún material de soporte eventualmente presente, debe estar situado por lo tanto por debajo de 6 % en masa, preferiblemente por debajo de 4 % en masa, particularmente por debajo de 2 % en masa, especialmente entre 1 % en masa y 0,1 % en masa. En una forma de realización especialmente preferida, se utilizan unos catalizadores con unos contenidos de cobre, estando referido el contenido de cobre al catalizador reducido y seco, sin ningún material de soporte eventualmente presente, de por debajo de 5 % en masa, preferiblemente por debajo de 4 % en masa, particularmente por debajo de 2 % en masa, especialmente entre 1 % en masa y 0,1 % en masa, para la preparación de unas poli(éter-aminas) primarias, en las que R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> significan al mismo tiempo hidrógeno y en las que n es igual a uno o es igual a dos.
- 25
- 30 El catalizador puede ser un catalizador con soporte o un catalizador no soportado.
- Si el catalizador no está soportado, entonces preferiblemente se trata de un catalizador del tipo de catalizador Raney. Los catalizadores Raney, tal como se emplean en el caso del procedimiento conforme al invento, se componen en el estado seco principalmente de cobalto y aluminio, realizándose que la suma de los contenidos de cobalto y aluminio para el empleo en el caso del procedimiento conforme al invento es de por lo menos 80 % en masa, preferiblemente de 85 % en masa, particularmente de por lo menos 90 % en masa, especialmente por lo menos 95 % en masa, referida a la porción de metales del catalizador seco. Los catalizadores Raney, a causa de sus propiedades piróforas, frecuentemente se almacenan bajo agua y la eliminación del agua bajo un gas protector antes del empleo en la preparación de poli(éter-aminas) es ventajosa en la mayor parte de los casos. En el caso de catalizadores Raney pulverulentos, el tamaño medio de partículas puede estar situado por ejemplo entre 20 y 200 micrómetros. En el caso de catalizadores Raney de lecho sólido, la forma externa puede ser por ejemplo irregular, esférica o esférica hueca con unas dimensiones situadas en el intervalo de 1 a 6 mm. Entre los catalizadores Raney son preferidos los catalizadores Raney con una forma esférica hueca a causa de su alta porosidad. En el estado activado anhidro los catalizadores Raney se componen preferiblemente de 40 a 99 % en masa de cobalto y de 60 a 1 % en masa de aluminio, particularmente de 55 a 98 % en masa de cobalto y de 45 a 2 % en masa de aluminio.
- 35
- 40
- 45 Si el catalizador está soportado, entonces el catalizador puede tener una forma geométrica arbitraria, por ejemplo la forma de esferas, tabletas, varillas o cilindros en una forma de ejecución regular o irregular. La dimensión del catalizador soportado para reactores de lecho sólido está situada en general entre 1 y 8 mm.
- Los catalizadores soportados en forma de polvo poseen unos tamaños de partículas que en la mayor parte de los casos están por debajo de 200 micrómetros y se emplean por ejemplo en unos reactores con sistema de agitación o
- 50 unos reactores de bucle.

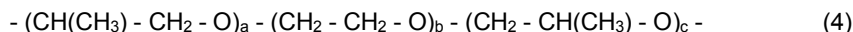
5 Como soportes son apropiados los materiales de soporte conocidos, tales como óxido de aluminio, ácido silícico, dióxido de silicio amorfo, kieselgur (tierra de diatomeas), alumosilicatos, silicatos, dióxido de titanio, titanatos, dióxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de calcio, unas mezclas de los óxidos antes mencionados, carburo de silicio y carbón activo. Son especialmente apropiados unos soportes de este tipo que tienen una superficie específica de 50 a 300 m<sup>2</sup>/g (medida de acuerdo con el método BET) y con un radio medio de poros de 5 nm a 200 nm (medido con una porosimetría de mercurio), sobre todo óxido de aluminio, dióxido de silicio amorfo, ácido silícico, kieselgur (SiO<sub>2</sub>) y mezclas de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se prefieren unos soportes macroporosos con un radio de poros grande, comprendido entre 10 nm y 100 nm, especialmente los que contienen óxido de aluminio como material de soporte.

10 Los catalizadores con soporte se emplean en el procedimiento conforme al invento preferiblemente en el estado reducido y por consiguiente activado. Los catalizadores con soporte del procedimiento conforme al invento se componen de cobalto en por lo menos 80 %, preferiblemente en por lo menos 85 % en masa, particularmente en por lo menos 90 % en masa, especialmente en por lo menos 95 % en masa, refiriéndose este dato cuantitativo solamente a la porción de metales del catalizador reducido, mediando exclusión de la porción de material de soporte.

15 R<sup>2</sup> contiene de 2 hasta 600 grupos oxialquileno. Como grupos oxialquileno se entiende en el presente caso una unidad de la Fórmula -(A-O)-, en la que A representa un grupo alquileno de C<sub>2</sub> hasta C<sub>4</sub>. Por consiguiente, desde 2 hasta 600 grupos oxialquileno significan por consiguiente una unidad estructural de la Fórmula -(A-O)<sub>n</sub>- con n = 2 hasta 600.

20 En la unidad de oxialquileno reproducida por (A-O)<sub>n</sub>, A significa preferiblemente un radical etileno -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- o un radical propileno -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, particularmente un radical etileno. El número total de unidades de oxialquileno está situado preferiblemente entre 5 y 300, particularmente entre 8 y 200. En el caso de la unidad de oxialquileno se puede tratar de una cadena de un polímero de bloques, que tiene bloques alternantes de diferentes unidades de oxialquileno, preferiblemente de unidades de oxietileno y de oxipropileno. Puede tratarse en este caso también de una cadena con una sucesión estadística de las unidades de oxialquileno, de una cadena con tramos de cadena constituidos a base de bloques de diferentes unidades de oxialquileno y con tramos de cadena con una sucesión estadística de las unidades de oxialquileno o de un homopolímero.

En una forma preferida de realización -(A-O)<sub>n</sub>- representa una cadena de oxialquileno de la Fórmula 4



en la que

30 a significa un número de 0 hasta 300, preferiblemente de 2 hasta 80  
 b significa un número de 3 hasta 300, preferiblemente de 3 hasta 200  
 c significa un número de 0 hasta 300, preferiblemente de 2 hasta 80.

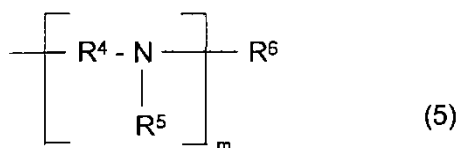
35 R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> son iguales o diferentes y representan hidrógeno o un radical orgánico con 1 hasta 400 átomos de carbono, R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> pueden contener, junto a carbono e hidrógeno, también unos heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre.

En una forma preferida de realización, R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> son hidrógeno, un radical alquilo con 1 hasta 50 átomos de carbono, un radical alquenilo con 2 hasta 50 átomos de carbono, un radical arilo con 6 hasta 50 átomos de carbono, o un radical alquilarilo con 7 hasta 50 átomos de carbono.

Particularmente se realiza que R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = H.

40 En otra forma de realización preferida, R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> corresponden a la misma definición que la de R<sup>2</sup>.

En otra forma de realización preferida, R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> contienen grupos amino. Preferiblemente R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> corresponden entonces a la Fórmula 5

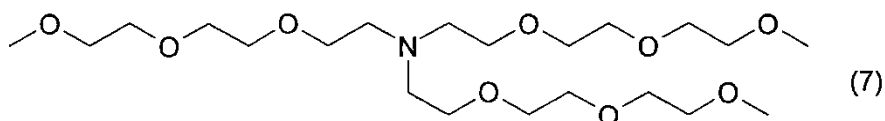
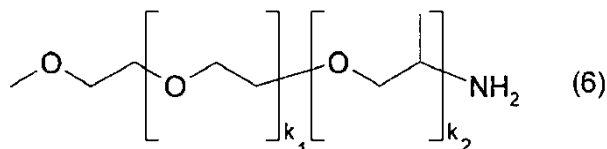


45 en la que R<sup>4</sup> puede ser un grupo hidrocarbilo divalente con 1 hasta 50 átomos de carbono y R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> pueden ser en cada caso hidrógeno o un grupo hidrocarbilo monovalente con 1 hasta 50 átomos de carbono, pudiendo abarcar cada uno de los R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> desde 1 hasta 200 grupos oxialquileno y pudiendo contener ellos también unos

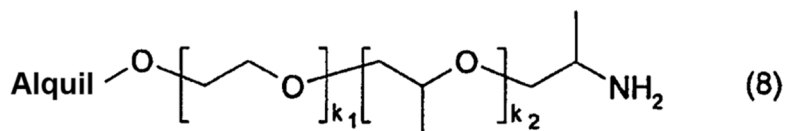
heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre (en el fondo igual que R<sup>3</sup>), y m representa un número de 1 hasta 10.

Cuando R<sup>2</sup> representa un metanol alcoxilado, entonces el producto del procedimiento conforme al invento puede tener por ejemplo las siguientes estructuras:

5

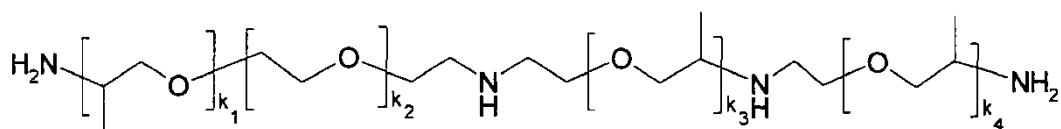
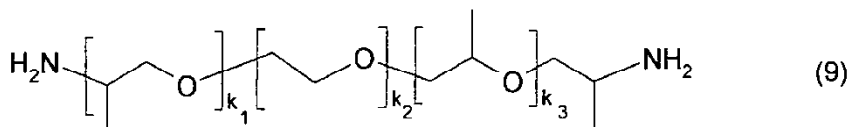


En el caso de un alcohol alquílico alcoxilado se establece la siguiente estructura:



10

En el caso de la utilización de poli(alquilenglicoles) (dioles) se llega a las siguientes estructuras:



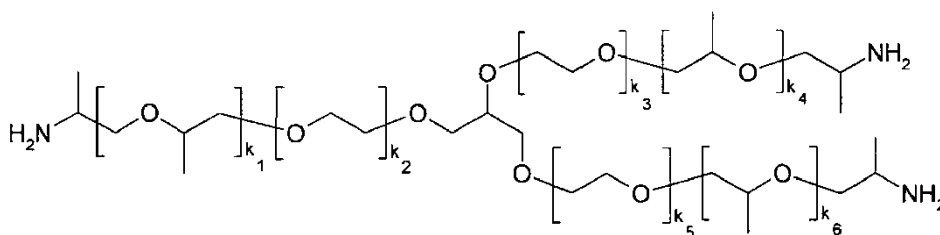
(10)

en las que k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub> y k<sub>4</sub> representan unos números enteros, que en la suma dan hasta 600.

15 En otra forma preferida de realización, n representa 1, 2, 3 o 4 y R<sup>2</sup> representa un radical orgánico, que contiene entre 5 y 300 grupos oxialquileo.

En otra forma preferida de realización, n representa un número entero de 5 hasta 20 y R<sup>2</sup> representa un radical orgánico, que contiene desde 2 hasta 300 grupos oxialquileo.

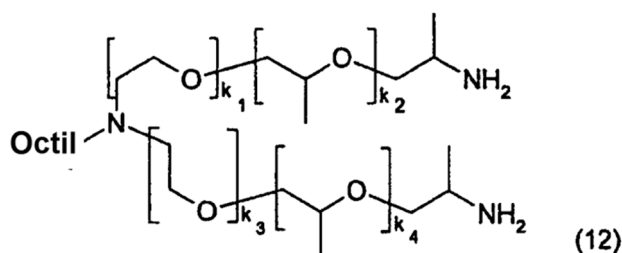
20 Cuando R<sup>2</sup> representa un glicerol alcoxilado, entonces el producto del procedimiento conforme al invento puede tener por ejemplo la siguiente estructura:



(11)

en la que los índices  $k_n$  son unos números enteros, que en la suma establecen hasta 600.

Cuando  $R^2$  representa una octilamina alcoxilada, entonces el producto del procedimiento conforme al invento puede tener la siguiente estructura:



(12)

5

Las poli(éter-aminas) conformes al invento son unas aminas mono o multivalentes, que pueden ser ramificadas, no ramificadas o cíclicas, saturadas o insaturadas. En tal caso se puede tratar de aminas primarias, secundarias o terciarias. Se prefieren unas aminas primarias con  $R^1 = R^3 = H$

Unas poli(éter-aminas) conformes al invento son por ejemplo

10 - aminas monovalentes tales como por ejemplo  
alquilpolialquilenglicolaminas tales como p.ej. metiltrietilenglicolamina, bis(metiltrietilenglicol)amina,  
butiltrietilenglicolamina, laurilpolipropilenglicolamina, metiltripropilenglicolamina, una fenolpolipropilenglicolamina,  
iso-tridecilpolipropilenglicolamina, bis(metiltripropilenglicol)amina, N-metil-metil-polipropilenglicolamina, metil-  
15 polipropilenglicolamina, bis(metil-polipropilenglicol)amina, tris(metildiglicol)amina, metil-polialquilenglicolamina con  
una distribución estadística o a modo de bloques de las unidades de oxietileno y oxipropileno,

- aminas divalentes tales como por ejemplo  
trietilenglicoldiamina, tripropilenglicoldiamina, polietilenglicoldiaminas, una polipropilenglicoldiamina,  
una polialquilenglicoldiamina con una distribución estadística o a modo de bloques de las unidades de oxietileno y  
20 oxipropileno, una butanodiolpolialquilenglicoldiamina, una resorcinolpolialquilenglicoldiamina,

- aminas trivalentes tales como por ejemplo  
una glicerolpolialquilenglicoltriamina con una distribución estadística o a modo de bloques de las unidades de  
oxietileno y oxipropileno, bis(trietilenglicolamin)amina, una bis(polialquilenglicolamino)amina,

25 - aminas tetravalentes tales como por ejemplo  
una pentaeritrolpolialquilenglicoltetraamina con una distribución estadística o a modo de bloques de las unidades de  
oxietileno y oxipropileno, una N,N'-bis(polipropilenglicolamino)-polialquilenglicoldiamina.

Como agentes de aminación de la Fórmula (2) en el caso de la aminación de los poli(éter-alcoholes) de la Fórmula (3) para dar las poli(éter-aminas) de la Fórmula (1) de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, se pueden emplear tanto amoníaco como también aminas primarias o secundarias, alifáticas o cicloalifáticas o aromáticas.

30 En el caso de la utilización de amoníaco como agente de aminación se forma en primer lugar una poli(éter-amina) primaria. En el caso de unas correspondientes condiciones de reacción (presión, temperatura, tiempo de reacción, catalizador) ésta puede ser aislada como producto o se prosigue la reacción, de manera tal que la poli(éter-amina) primaria formada reacciona ulteriormente con más cantidad de alcohol para formar la correspondiente poli(éter-amina) secundaria o también terciara.

35 Junto a amoníaco se pueden pasar a emplear como agentes de aminación por ejemplo las siguientes aminas:

metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, n-propilamina, di-n-propilamina, iso-propilamina, di-iso-propilamina, hexilamina, ciclohexilamina, anilina, toluidina, piperidina, morfolina.

5 El agente de aminación se puede emplear, en lo que se refiere al grupo hidroxilo que ha de ser aminado, en cantidades estequiométricas, inferiores a las estequiométricas o superiores a las estequiométricas. Cuando se han de conseguir altos grados de conversión de los alcoholes de la Fórmula (3), el agente de aminación, tal como por ejemplo amoníaco, se emplea preferiblemente en un exceso molar y se recupera el agente de aminación que no se ha convertido químicamente. Asimismo, la presión parcial de hidrógeno que se ha de utilizar se puede hacer variar en un amplio intervalo, de por ejemplo 1 bar hasta 60 bares, particularmente de 10 bares hasta 40 bares. El hidrógeno no se consume estequiométricamente, pero es necesario para la conservación de la actividad del catalizador.

15 El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo preferiblemente a unas temperaturas de 50 hasta 250°C, particularmente a unas temperaturas de 140°C hasta 200°C. Unos procedimientos continuos de aminolisis en un reactor de lecho sólido se llevan a cabo preferiblemente a unas temperaturas de 140°C hasta 200°C, de manera especialmente preferida a unas temperaturas de 150°C hasta 180°C por ejemplo en un modo de funcionamiento de lecho en corrimiento o en un modo de funcionamiento de sumidero. En el caso del modo de funcionamiento en corrimiento, los compuestos de la Fórmula (3) se dosifican desde arriba dentro del reactor de lecho sólido colocado verticalmente y en el caso del modo de funcionamiento de sumidero se dosifican desde abajo.

20 El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo preferiblemente a unas presiones totales de 1 bar hasta 300 bares, en el caso de amoníaco o agentes de aminación fácilmente volátiles preferiblemente a unas presiones totales de 30 bares hasta 300 bares, particularmente a 50 bares hasta 200 bares.

25 La cantidad del catalizador que se ha de utilizar está situada preferiblemente en el intervalo de 0,5 hasta mayor que 90 % en masa, particularmente de 1 hasta 80 % en masa, especialmente de 2 hasta 70 % en masa, referido al alcohol utilizado de la Fórmula (3). Unas cantidades situadas por encima de 70 % en masa se utilizan particularmente en el caso de procedimientos continuos en el reactor de lecho sólido. En procesos discontinuos se emplean por regla general unas cantidades menores de catalizador situadas en el intervalo de 2 hasta 15 % en masa por cada tanda, el catalizador se recupera y para muchísimas tandas se emplean de nuevo a continuación.

30 La aminación se puede llevar a cabo continuamente por ejemplo en unos reactores de lecho sólido o discontinuamente por ejemplo en unos reactores con sistemas de agitación o reactores de bucle. En el caso de ambos procedimientos los componentes gaseosos o en parte también los componentes reacción hipercríticos (agentes de aminación, hidrógeno y eventualmente gases inertes) se pueden conducir en circuito cerrado.

El agua que se forma durante la reacción puede permanecer o bien en la mezcla de reacción o también se puede eliminar, caso de que por lo demás la reacción deseada adolezca en lo referente a la velocidad de reacción, el tiempo de permanencia del catalizador, el rendimiento y/o la selectividad.

35 La aminación se lleva a cabo preferiblemente sin ningún disolvente. Sin embargo, también se pueden utilizar disolventes.

40 La solución de reacción obtenida es liberada del catalizador, del agente de aminación en exceso, del agua resultante, del hidrógeno y eventualmente de los gases inertes y la poli(éter-amina), según las necesidades, puede ser purificada correspondientemente de manera adicional. Los componentes de reacción eliminados, eventualmente de una correspondiente elaboración, pueden ser aportados de nuevo al proceso de aminación. El catalizador se emplea de nuevo sin ninguna pérdida de actividad o selectividad.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

45 En un autoclave provisto de un sistema de sacudimiento con un volumen de 4,5 l, equipado con un cesto de catalizador, se incluyeron 1,0 kg de un metil-polialquilenglicol con una masa molecular media de 2.000 g/mol, 200 g de un catalizador Raney liberado del agua bajo un gas protector con nitrógeno y 600 ml de amoníaco (líquido). El catalizador Raney tenía la forma de unas esferas huecas porosas con un diámetro externo de 3 mm y se componía de cobalto en 64 % en masa y de aluminio en 32 % en masa, referido al contenido de metales en el estado seco. El contenido de cobre era de 0,2 % en masa, referido al contenido de metales en el estado seco. A continuación se aplicaron a presión 30 bares de hidrógeno y el autoclave se cerró. La mezcla se calentó a 180°C mediando sacudimiento durante 20 horas. La presión total a 180°C era de aproximadamente 160 bares. Después del enfriamiento a 50°C se descomprimió lentamente con el fin de eliminar la mayor parte del amoníaco y el hidrógeno.

50 La mezcla de reacción remanente se liberó en vacío de las porciones volátiles restantes, tales como amoníaco y el agua de reacción formada, y se filtró. A través de la determinación del índice de amina y del índice de hidroxilo se pudo determinar un grado de conversión de 94 % para dar la correspondiente poli(éter-amina). La selectividad para



las poli(éter-aminas) primarias, determinada por valoración, era de 98 % en equivalentes, referida al contenido total de aminas.

Para la determinación de las selectividades se determinaron las distribuciones de las poli(éter-aminas) primarias, secundarias y terciarias mediante unas reacciones de enmascaramiento con anhídrido de ácido acético o respectivamente con salicilaldehído y en cada caso unas subsiguientes valoraciones de ácidos y bases. Además de ello las poli(éter-aminas) así como las muestras derivatizadas con isocianato de tricloroacetilo se investigaron por espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN.

#### Ejemplo 2

En un autoclave provisto de un sistema de sacudimiento con un volumen de 4,5 l, equipado con un cesto de catalizador, se incluyeron 1,0 kg de un metil-polialquilenglicol con una masa molecular media de 2.000 g/mol, 130 g de un catalizador con soporte, previamente reducido con hidrógeno y activado, y 600 ml de amoníaco (líquido). El catalizador con soporte reducido tenía la forma de una varilla con una longitud de aproximadamente 3 mm y se componía del material de soporte óxido de aluminio en 90 % en masa y de metales en 10 % en masa, realizándose que la proporción del cobalto, referida al contenido de metales sin el material de soporte óxido de aluminio, era superior a 98 % en masa, y la proporción del cobre, referida al contenido de metales sin el material de soporte óxido de aluminio, era de 0,4 % en masa. A continuación se aplicaron a presión 30 bares de hidrógeno y el autoclave se cerró. La mezcla se calentó a 180°C mediando sacudimiento durante 5 horas. La presión total a 180°C era de aproximadamente 160 bares. Después del enfriamiento a 50°C se descomprimió lentamente con el fin de eliminar la mayor parte del amoníaco y el hidrógeno. La mezcla de reacción remanente se liberó en vacío de las porciones volátiles restantes, tales como amoníaco, y del agua de reacción formada y se filtró. A través de la determinación del índice de amina y del índice de hidroxilo se pudo determinar un grado de conversión von 97 % para dar la correspondiente poli(éter-amina). La selectividad para las poli(éter-aminas) primarias, determinada por valoración, era superior a 99 % en equivalentes, referida al contenido total de aminas.

#### Ejemplo 3

En un autoclave provisto de un sistema de agitación con un volumen de 2 l se dosificaron 1,0 kg de un metil-polialquilenglicol con una masa molecular media de 2.000 g/mol, 200 g de un catalizador con soporte, cuya porción de metales, referida al catalizador reducido y seco sin el material de soporte SiO<sub>2</sub>/MgO, se componía de cobalto en más que 95 % en masa y de cobre en 0,8 % en masa, y 540 ml de amoníaco (líquido). A continuación se aplicaron a presión 30 bares de hidrógeno y el autoclave se cerró. La mezcla se calentó a 190°C mediando agitación durante 7 horas. Después del enfriamiento se descomprimió lentamente con el fin de de eliminar el amoníaco y el hidrógeno. La mezcla de reacción remanente se liberó en vacío de las porciones volátiles restantes y se filtró. A través de la determinación del índice de amina se pudo determinar un grado de conversión von 95 % para dar la correspondiente poli(éter-amina). La selectividad para las poli(éter-aminas) primarias, determinada por valoración, era de 98 % en equivalentes, referida al contenido total de aminas.

#### Ejemplo 4

En un autoclave provisto de un sistema de agitación con un volumen de 2 l, se dosificaron 1,0 kg de un metil-polialquilenglicol con una masa molecular media de 2.000 g/mol, 180 g de un catalizador de cobalto del tipo Raney, cuya suma de contenidos de cobalto y aluminio, referida al catalizador anhidro, era de 94 % en masa y cuyo contenido de cobre estaba por debajo de 0,2 % en masa, y 540 ml de amoníaco (líquido). A continuación se aplicaron a presión 10 bares de hidrógeno y el autoclave se cerró. La mezcla se calentó a 190°C mediando agitación durante 6 horas. Después del enfriamiento se descomprimió lentamente con el fin de de eliminar el amoníaco y el hidrógeno. La mezcla de reacción remanente se liberó en vacío de las porciones volátiles restantes y se filtró. A través de la determinación del índice de amina se pudo determinar un grado de conversión von 95% para dar la correspondiente poli(éter-amina). La selectividad para las poli(éter-aminas) primarias, determinada por valoración, era de 97 % en equivalentes referida al contenido total de aminas.

#### Ejemplo 5

En un autoclave provisto de un sistema de sacudimiento con un volumen de 4,5 l, se dosificaron 750 g de un polialquilenglicol que se componía de unidades de etilen- y propilenglicol con una masa molecular media de 600 g/mol, 150 g de un catalizador con soporte, cuya porción de metales, referida al catalizador reducido y seco, sin el material de soporte SiO<sub>2</sub>, se componía de cobalto en 98 % en masa y de cobre en 0,3 % en masa, y 800 ml de amoníaco (líquido). A continuación se aplicaron a presión 10 bares de hidrógeno y el autoclave se cerró. La mezcla se calentó a 190°C mediando sacudimiento durante 6 horas. Después del enfriamiento se descomprimió lentamente con el fin de de eliminar el amoníaco y el hidrógeno. La mezcla de reacción remanente se liberó en vacío de las porciones volátiles restantes y se filtró. A través de la determinación del índice de amina se pudo determinar un grado de conversión de 95 % para dar la correspondiente poliéterdiamina. La selectividad para las poli(éter-aminas) primarias, determinada por valoración, era de 96 % en equivalentes, referida al contenido total de aminas.

## Ejemplo 6 (comparativo)

En un autoclave provisto de un sistema de agitación con un volumen de 2 l, se dosificaron 1,0 kg de un polialquilenglicol que se componía de unidades de etilen- y propilenglicol con una masa molecular media de 4.000 g/mol, 200 g de un catalizador con soporte, cuya porción de metales, referida al catalizador reducido y seco, sin el material de soporte SiO<sub>2</sub>, se componía de cobalto en 93 % en masa y de cobre en 1,2 % en masa, y 540 ml de amoníaco (líquido). A continuación se aplicaron a presión 10 bares de hidrógeno y el autoclave se cerró. La mezcla se calentó a 190°C mediando agitación durante 5 horas. Después del enfriamiento se descomprimió lentamente con el fin de eliminar el amoníaco y el hidrógeno. La mezcla de reacción remanente se liberó en vacío de las porciones volátiles restantes y se filtró. A través de la determinación del índice de amina se pudo determinar un grado de conversión mayor que 95 % para dar la correspondiente poliéterdiamina. La selectividad para las poli(éter-aminas) primarias, determinada por valoración, era de 98 % en equivalentes referida al contenido total de aminas

## Ejemplo 7

En un autoclave provisto de un sistema de sacudimiento con un volumen de 4,5 l, se dosificaron 1,5 kg de un metilpolialquilenglicol con una masa molecular media de 2.000 g/mol, 100 g de un catalizador con cobalto del tipo Raney, cuya suma de contenidos de cobalto y aluminio referida al catalizador anhidro era de 91 % en masa y 800 ml de amoníaco (líquido). A continuación se aplicaron a presión 10 bares de hidrógeno y el autoclave se cerró. La mezcla se calentó a 190°C mediando sacudimiento durante 12 horas, siendo mantenida mediante ulterior aplicación a presión de hidrógeno una presión total de 180 bares. Después del enfriamiento se descomprimió lentamente con el fin de eliminar el amoníaco y el hidrógeno. La mezcla de reacción remanente se liberó en vacío de las porciones volátiles restantes y se filtró. A través de la determinación del índice de amina se pudo determinar un grado de conversión de 85 % para dar la correspondiente poli(éter-amina). La selectividad para las poli(éter-aminas) primarias, determinada por valoración, era de 98 % en equivalentes referida al contenido total de aminas.

## Ejemplo 8 (comparativo)

En un autoclave provisto de un sistema de agitación con un volumen de 2 l, se dosificaron 1,0 kg de un compuesto oxipropilado de alcohol graso con una masa molecular media de 310 g/mol, 200 g de un catalizador con soporte, cuya porción de metales, referida al catalizador reducido y seco, sin el material de soporte SiO<sub>2</sub>, se componía de cobalto en 94 % en masa y de cobre en 0,2 % en masa, y 540 ml de amoníaco (líquido). A continuación se aplicaron a presión 5 bares de hidrógeno y el autoclave se cerró. La mezcla se calentó a 190°C mediando agitación durante 8 horas. El agua de reacción resultante permaneció en el autoclave con sistema de agitación. Después del enfriamiento se descomprimió lentamente con el fin de eliminar el amoníaco y el hidrógeno. La mezcla de reacción remanente se liberó en vacío de las porciones volátiles restantes y se filtró. A través de la determinación del índice de amina se pudo determinar un grado de conversión de 80 % para dar la amina primaria. No era detectable en tal caso ningún contenido de aminas secundarias y terciarias.

## Ejemplo 9 (comparativo)

En un autoclave provisto de un sistema de agitación con un volumen de 2 l, se dosificaron 1,0 kg de un compuesto oxipropilado de alcohol graso con una masa molecular media de 310 g/mol, 50 g de un catalizador con soporte, cuya porción de metales, referida al catalizador reducido y seco sin el material de soporte SiO<sub>2</sub>, se componía de cobalto en 94 % en masa y de cobre en 0,2 % en masa, y 540 ml de amoníaco (líquido). A continuación se aplicaron a presión 5 bares de hidrógeno y el autoclave se cerró. La mezcla se calentó a 190°C mediando agitación durante 24 horas. El agua de reacción resultante permaneció en el autoclave. Después del enfriamiento se descomprimió lentamente con el fin de eliminar el amoníaco y el hidrógeno. La mezcla de reacción remanente se liberó en vacío de las porciones volátiles restantes y se filtró. A través de la determinación del índice de amina se pudo determinar un grado de conversión de 75 % para dar la correspondiente amina primaria. El contenido de aminas secundarias y terciarias era de < 1 % en moles.

## Ejemplo 10

Un reactor de lecho sólido con un diámetro de 5 cm y una longitud de 2,5 m se llenó con tabletas de un catalizador con soporte, cuya porción de metales, referida al catalizador reducido y seco, sin el material de soporte SiO<sub>2</sub>/MgO, se componía de cobalto en 96 % en masa y de cobre en 0,3 % en masa, y el catalizador se activó con hidrógeno en condiciones reductoras. A continuación se alimentaron a una temperatura de 160°C y una presión total de 100 bares 1 kg/h de un compuesto oxipropilado de alcohol graso con una masa molecular media de 310 g/mol, 2,5 kg/h de amoníaco e hidrógeno. El reactor se hizo funcionar en el modo de funcionamiento de gas circulante en circuito cerrado y el agua de reacción resultante se sacó con una corriente de gas de salida. Después que en el reactor se hubieron formado unas relaciones estables de reacción, se sacaron muestras de la carga extraída de productos y en las muestras se eliminaron en vacío el amoníaco todavía disuelto y el agua. A través de la determinación del índice de amina y del índice de hidroxilo se pudo determinar un grado de conversión de 98 %. La selectividad para las aminas primarias, determinada por valoración, era de 98 % en equivalentes, referida al contenido total de aminas.

## Ejemplo 11

Igual a como se ha descrito en el Ejemplo 10, el reactor de lecho sólido se llenó con el catalizador y se acondicionó. A continuación se alimentaron, a una temperatura de 155°C y una presión total de 90 bares, 1 kg/h de un compuesto

oxipropilado de alcohol graso con una masa molecular media de 310 g/mol, 2,5 kg/h de amoníaco e hidrógeno. Después que en el reactor se hubieron formado unas relaciones estables de reacción, se sacaron muestras de la carga extraída de productos y en las muestras se eliminaron en vacío el amoníaco todavía disuelto y el agua. A través de la determinación del índice de amina y del índice de hidroxilo se pudo determinar un grado de conversión de 96 %. La selectividad para las aminas primarias, determinada por valoración, era de 99 % en equivalentes, referida al contenido total de aminas.

#### Ejemplo 12

Igual a como se ha descrito en el Ejemplo 10, el reactor de lecho sólido se llenó con el catalizador y se acondicionó. A continuación se alimentaron, a una temperatura de 160°C y una presión total de 90 bares, 1 kg/h de un metil-polialquilenglicol con una masa molecular media de 2.000 g/mol, 5 kg/h de amoníaco e hidrógeno. Después que en el reactor se hubieron formado unas relaciones estables de reacción, se sacaron muestras de la carga extraída de productos y en las muestras se eliminaron en vacío el amoníaco todavía disuelto y el agua. A través de la determinación del índice de amina y del índice de hidroxilo se pudo determinar un grado de conversión de 90 %. La selectividad para las aminas primarias, determinada por valoración, era de 98 % en equivalentes, referida al contenido total de aminas.

#### Ejemplo 13 (Ejemplo comparativo)

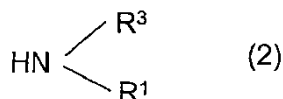
En un autoclave provisto de un sistema de sacudimiento con un volumen de 4,5 l, equipado con un cesto de catalizador, se incluyeron 1,0 kg de un metil-polialquilenglicol con una masa molecular media de 2.000 g/mol, 130 g de un catalizador con soporte, previamente reducido con hidrógeno y activado, y 600 ml de amoníaco (líquido). El catalizador con soporte reducido tenía la forma de una varilla con una longitud de aproximadamente 3 mm y se componía del material de soporte óxido de aluminio en 89 % en masa y de metales en 11 % en masa, siendo de 87 % en masa la proporción del cobalto, referida al contenido de metales sin el material de soporte óxido de aluminio, y de 12 % en masa la proporción del cobre, referida al contenido de metales sin el material de soporte óxido de aluminio. A continuación se aplicaron a presión 30 bares de hidrógeno y el autoclave se cerró. La mezcla se calentó a 180°C mediando sacudimiento durante 5 horas. La presión total a 180°C era de de aproximadamente 160 bares. Después del enfriamiento a 50°C se descomprimió lentamente con el fin de eliminar la mayor parte del amoníaco y el hidrógeno. La mezcla de reacción remanente se liberó en vacío de las porciones volátiles restantes, tales como amoníaco, y del agua de reacción formada y se filtró. A través de la determinación del índice de amina y del índice de hidroxilo se pudo determinar un grado de conversión de 88 % para dar la correspondiente poli(éter-amina). La selectividad para las poli(éter-aminas) primarias, determinada por valoración, era de 91 % en equivalentes, referida al contenido total de aminas. Junto a ello se detectaron por valoración 8 % en equivalentes de poli(éter-aminas) secundarias y 1 % en equivalentes de poli(éter-aminas) terciarias, referido al contenido total de aminas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la preparación continua de poli(éter-aminas) de la Fórmula 1



5 en la que n es un número de 1 hasta 20, R<sup>2</sup> representa un radical orgánico que contiene entre 2 y 600 grupos oxialquileno, y R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> son iguales o diferentes y representan hidrógeno o un radical orgánico con 1 hasta 400 átomos de carbono, en el que un compuesto de la Fórmula 2



se pone en contacto con un compuesto de la Fórmula 3



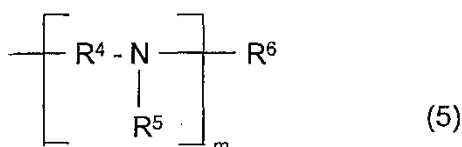
10 en presencia de hidrógeno con un catalizador en el reactor de lecho sólido que contiene metales y cuyo contenido de metales, referido al catalizador reducido y seco, sin el material de soporte eventualmente presente, o bien se compone de cobalto en por lo menos 95 % en masa o, en el caso de los catalizadores Raney, de metales del conjunto formado por cobalto y aluminio en por lo menos 80 % en masa, conteniendo el catalizador menos que 5 % en masa de cobre.

15 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> son hidrógeno, un radical alquilo con 1 hasta 50 átomos de carbono, un radical alquenilo con 2 hasta 50 átomos de carbono, un radical arilo con 6 hasta 50 átomos de carbono, o un radical alquilarilo con 7 hasta 50 átomos de carbono.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 y/o 2, en el que R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> corresponden a la misma definición que la de R<sup>2</sup>.

20 4. Un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, en el que R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> contienen grupos amino.

5. Un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, en el que R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> corresponden a la Fórmula 5



25 en la que R<sup>4</sup> puede ser un grupo hidrocarbilo divalente con 1 hasta 50 átomos de carbono y R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> pueden ser en cada caso hidrógeno o un grupo hidrocarbilo monovalente con 1 hasta 50 átomos de carbono, pudiendo comprender cada uno de los R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> 1 hasta 200 grupos oxialquileno, y m representa un número de 1 hasta 10.

6. Un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, en el que n representa 1, 2, 3 o 4 y en el que R<sup>2</sup> representa un radical orgánico que contiene entre 5 y 300 grupos oxialquileno.

30 7. Un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, en el que n representa un número entero de 5 hasta 20, y en el que R<sup>2</sup> representa un radical orgánico que contiene de 2 hasta 300 grupos oxialquileno.

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> significan hidrógeno.

35 9. Un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, en el que el catalizador del tipo de cobalto Raney contiene por lo menos 90 % en masa de unos metales que se componen del conjunto formado por cobalto y aluminio, y los valores en % en masa están referidos al catalizador seco.

10. Un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, en el que el catalizador contiene entre menos que 5 y 0,1 % en masa de cobre.

## ES 2 618 547 T3

11. Un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, en el que el catalizador contiene menos que 4 % en masa de cobre.
12. Un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, en el que n es igual a uno o dos.
- 5 13. Un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 12, en el que la temperatura de reacción es de 50 hasta 250°C.
14. Un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 13, en el que la presión total es de 1 hasta 300 bares.