

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 809**

51 Int. Cl.:

**C07D 211/26** (2006.01)

**C07D 211/60** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2014 PCT/EP2014/051519**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO14118121**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2014 E 14701538 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2951154**

54 Título: **Derivados de 2,6-bis-(aminometil)-piperidina (2,6-BAMP), derivados de 2,6-bis-(isocianometil)piperidin-(diisocianato) y derivados de 2,6-dicianopiperidina (derivados de 2,6-DCP) y su uso en la preparación de resinas epoxi, poliuretanos, polieteroles y poliamidas**

30 Prioridad:

**30.01.2013 EP 13153262**

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

**25.09.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**JAegli, STEPHANIE;  
SCHMIDT, THOMAS;  
OFTRING, ALFRED;  
PANCHENKO, ALEXANDER;  
DAHMEN, KIRSTEN y  
MOLT, OLIVER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 633 809 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

Derivados de 2,6-bis-(aminometil)-piperidina (2,6-BAMP), derivados de 2,6-bis-(isocianometil)piperidin-(diisocianato) y derivados de 2,6-dicianopiperidina (derivados de 2,6-DCP) y su uso en la preparación de resinas epoxi, poliuretanos, polieteroles y poliamidas.

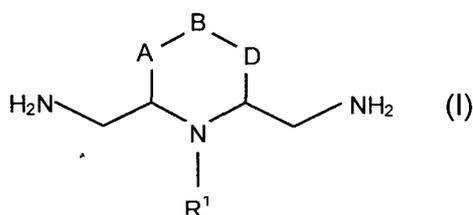
- 5 La presente invención se refiere a derivados de 2,6-bis-(aminometil)-piperidina como tales (en el siguiente texto, abreviados como «derivados de 2,6-BAMP»), que están definidos mediante la Fórmula general (I) mencionada en el siguiente texto. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de tales derivados de 2,6-BAMP por hidrogenación de los derivados de 2,6-dicianopiperidina correspondientes (en lo sucesivo, abreviados como «derivados de 2,6-DCP») en presencia de un catalizador. La presente invención se refiere además al uso de los derivados de 2,6-BAMP de acuerdo con la invención como endurecedor para resinas epoxi, como producto intermedio en la preparación de diisocianatos (que desempeñan un papel importante en la preparación de poliuretanos), como iniciador en la preparación de polieteroles y/o como monómero para la preparación de poliamidas. La presente invención se refiere además a los diisocianatos preparados a partir de los derivados de 2,6-BAMP como tales así como al procedimiento de preparación correspondiente.
- 10
- 15 Generalmente, se conoce que los nitrilos alifáticos pueden hidrogenarse en presencia de hidrógeno y catalizadores para dar lugar a las aminas correspondientes. Tales procedimientos de hidrogenación se conocen tanto para  $\beta$ -aminonitrilos como para diversos  $\alpha$ -aminonitrilos, como aminoacetronitrilo (AAN) o etilendiamindiacetonitrilo (EDDN), para la preparación de las aminas correspondientes, como etilendiamina (EDA) o trietilentetramina (TETA). Además, se conoce que la hidrogenación de  $\beta$ -aminonitrilos discurre por lo general sin problemas, mientras que la hidrogenación de  $\alpha$ -aminonitrilos está unida a la aparición de numerosas desventajas, como la hidrogenólisis del enlace C-C del nitrilo utilizado o del enlace  $H_2N-C$  de la amina obtenida por la hidrogenación. El «Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis» (John Wiley & Sons, Nueva York, 2001, páginas 173-275) muestra la problemática de la hidrogenación del  $\alpha$ -aminonitrilo por medio de  $\alpha$ -aminonitrilos cíclicos como 1-ciclohexil-2,5-diciano-2,5-dimetilpirrolidina.
- 20
- 25 El documento WO 2008/104553 se refiere a un procedimiento para la preparación de trietilentetramina (TETA), hidrogenándose etilendiamindiacetonitrilo (EDDN) en presencia de un catalizador y de un disolvente. Además, el EDDN también puede estar presente como componente de una mezcla de aminonitrilo que contiene adicionalmente etilendiaminmonoacetronitrilo (EDMN), obteniéndose dietilentriamina (DETA) del EDMN por hidrogenación. En el caso de la TETA y DETA, se trata en ambos casos de etilenaminas (lineales) acíclicas.
- 30 El documento WO 2010/009995 se refiere a 5-isopropil-3-aminometil-2-metil-1-amino-ciclohexano (carvonadiazina) así como a un procedimiento para su preparación. A partir de la carvona se forma por una reacción multietapa con cianuro de hidrógeno y amoníaco un producto intermedio que contiene nitrilo, que se hidrogena a su vez con hidrógeno para dar lugar a carvonadiazina. En el caso de la carvonadiazina, se trata de un alifato cíclico (derivado de ciclohexano) que está sustituido en el anillo directamente por una primera función amino así como a través de un puente de metileno por otra función amino. Así, a diferencia de los derivados de 2,6-BAMP de acuerdo con la invención, la carvonadiazina no es ninguna etilendiamina a base de un heterociclo con tres funciones amino unidas mediante dos puentes de etileno, sino una diamina cicloalifática con dos funciones amino primarias situadas exclusivamente en los sustituyentes. Por ejemplo, la carvonadiazina puede utilizarse como endurecedor en resinas epoxi o como producto intermedio en la preparación de diisocianatos.
- 35
- 40 El documento WO 2010/009994 A2 revela 3-aminometil-ciclohexilamina y un método para su preparación. Se consigue a) por reacción de ciclohexenona con cianuro de hidrógeno en presencia de un catalizador básico, b) por reacción del ciclohexanonitrilo obtenido en la etapa a) con amoníaco en presencia de un catalizador de formación de imina, y c) reacción de la mezcla de reacción que contiene 3-cianociclohexilamina obtenida en la etapa b), con hidrógeno y amoníaco en catalizadores de hidrogenación.
- 45 El documento EP- 1 138 711 A1 revela distintos compuestos monocíclicos y heterocíclicos que comprenden al menos un átomo de nitrógeno del anillo sustituido en  $NH_2$  y ningún sustituyente  $CH_2-NH_2$  en la posición 2,6.
- El documento DE 2640408 A1 revela endurecedores de 2,2,6,6-tetrametil-4-amino-piperidina para compuestos de 1,2-epóxido.
- El documento WO 2011/079041 se refiere a un procedimiento para la síntesis de compuestos de guanidina policíclicos a partir de triaminas. Se menciona únicamente un derivado de piperidina como posible material de partida, pero no su síntesis.
- 50

Ya se conocen los derivados de 2,6-DCP correspondientes utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de los derivados de 2,6-BAMP. Así, por ejemplo, el documento GB-A 915 227 describe la preparación de 2,6-dicianopiperidina como aquella a que se refiere la presente invención (en la siguiente Fórmula

(II), así, el resto R<sup>1</sup> es hidrógeno y A, B, D son respectivamente CH<sub>2</sub>), haciéndose reaccionar glutaraldehído con ácido cianhídrico (HCN) y amoníaco. Sin embargo, en este documento no se revela una posible hidrogenación del producto obtenido en este procedimiento obteniendo el compuesto de aminometilo correspondiente. En el estado de la técnica aún se conocen numerosos otros documentos que todos juntos describen procedimientos de preparación de derivados de 2,6-DCP como, por ejemplo, CHEM. REV. 1983 (4), páginas 379-423.

Como ya se ha mencionado anteriormente en relación con el documento WO 2010/009995, los compuestos con dos funciones amino primarias («diaminas») pueden utilizarse para numerosos usos, por ejemplo, como endurecedor en resinas epoxi o para la preparación de diisocianatos. La estructura de la diamina utilizada puede influir en las propiedades de los materiales poliméricos preparados a partir de las diaminas, como resistencia a la intemperie, resistencia a la hidrólisis, resistencia a los productos químicos, resistencia a luz, propiedades eléctricas así como mecánicas. Sin embargo, también puede ejercer una influencia sobre la procesabilidad y el procesamiento de las diaminas para dar lugar a los materiales poliméricos correspondientes, por ejemplo, el curado de resinas epoxi.

Por lo tanto, el objetivo en el que se basa la presente invención consiste en la puesta a disposición de otros compuestos que presentan dos funciones amino primarias así como un procedimiento de preparación correspondiente para tales compuestos. El objetivo se resuelve por derivados de 2,6-bis-(aminometil)-piperidina (derivado de 2,6-BAMP) de acuerdo con la Fórmula general (I),



en la que:

- |    |   |  |
|----|---|--|
| 20 | A, B y D<br>R <sup>1</sup>                        | independientemente entre sí, son CH <sub>2</sub> , CHR <sup>2</sup> o CR <sup>2</sup> R <sup>3</sup> ;<br>es alquilo C <sub>1</sub> -C <sub>30</sub> no sustituido o al menos monosustituido, alqueno C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido, estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> , arilo <sup>2</sup> , -OR <sup>4</sup> , -C(O)R <sup>6</sup> , -C(O)OR <sup>4</sup> , -O-C(O)R <sup>6</sup> , -NR <sup>4</sup> R <sup>5</sup> o halógeno, y pudiendo arilo <sup>2</sup> estar a su vez al menos monosustituido con alquilo C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> , -OR <sup>4</sup> , -C(O)R <sup>6</sup> , -C(O)OR <sup>4</sup> , -O-C(O)R <sup>6</sup> , -NR <sup>4</sup> R <sup>5</sup> o halógeno; |
| 25 | R <sup>2</sup> y R <sup>3</sup>                   | son, independientemente entre sí, alquilo C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido, estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> , -OR <sup>4</sup> , -C(O)R <sup>6</sup> , -C(O)OR <sup>4</sup> , -O-C(O)R <sup>6</sup> , -NR <sup>4</sup> R <sup>5</sup> o halógeno;  |
| 30 | R <sup>4</sup> y R <sup>5</sup><br>R <sup>6</sup> | son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> no sustituido;<br>es alquilo C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> no sustituido.   |

Los derivados de 2,6-BAMP de acuerdo con la invención pueden prepararse de manera ventajosa con alta conversión y/o alta selectividad. Los subproductos como, por ejemplo, el correspondiente derivado de monoaminometilpiperidina, que resulta de una hidrogenólisis de uno de los dos enlaces C-CN en la hidrogenación del reactivo de cianógeno, solo se producen en pequeñas cantidades o pueden seguir reduciéndose por el control de los parámetros de procedimiento como presión, temperatura o catalizador. Así, por ejemplo, la relación de N-metil-2,6-BAMP respecto al subproducto de monoaminometilo correspondiente (N-metil-2-aminometilpiperidina; N-metil-2-BAMP) puede controlarse entre 1:1 y 15:1. Especialmente, la hidrogenación de 2,6-DCP para obtener el 2,6-BAMP correspondiente como tal (en la Fórmula general (I), así, R<sup>1</sup> es hidrógeno) puede llevarse a cabo con alta selectividad de preferentemente el 70 %, más preferentemente > 85 %.

Además, resulta ventajoso que la relación estereoisomérica de los derivados de 2,6-BAMP de acuerdo con la Fórmula general (I) pueda regularse por el ajuste de las condiciones de reacción. Siempre que los derivados de 2,6-DCP utilizados como eductos se preparen a partir de ácido glutárico o derivados de ácido glutárico por reacción con ácido cianhídrico y las correspondientes aminas, los eductos pueden ponerse a disposición ya con relaciones cis/trans en el intervalo de 80:20 a > 99:1. Estas relaciones cis/trans pueden conservarse en la siguiente hidrogenación para la preparación de los derivados de 2,6-BAMP de acuerdo con la invención.

Además, los derivados de 2,6-BAMP de acuerdo con la invención pueden utilizarse de manera ventajosa en la preparación de materiales poliméricos, como resinas epoxi, poliuretanos, poliésteres, etc. para regular el perfil de propiedades de estos materiales poliméricos, por ejemplo, en cuanto a la resistencia a la intemperie, resistencia a la hidrólisis, resistencia a los productos químicos, resistencia a luz, propiedades eléctricas y mecánicas, y permitir, por

lo tanto, mayores posibilidades de variación en la formulación de estos materiales.

En el contexto de la presente invención, definiciones como alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> como, por ejemplo, se define anteriormente para el resto R<sup>1</sup> en la Fórmula (I), significan que este sustituyente (resto) es un resto alquilo con un número de átomos de carbono de 1 a 30. El resto alquilo puede ser tanto lineal como ramificado así como, dado el caso, cíclico.

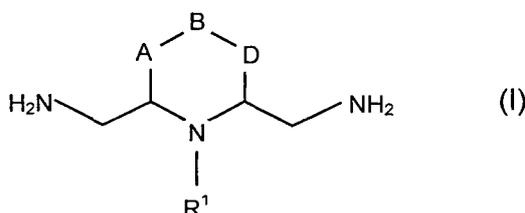
5 Los restos alquilo que presentan tanto un componente cíclico como un lineal se incluyen asimismo en esta definición. Lo mismo se aplica también para otros restos alquilo como, por ejemplo, un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>. Ejemplos de restos alquilo son metilo, etilo, n-propilo, sec-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, 2-etilhexilo, butilo terciario (terc-bu/t-bu), pentilo, hexilo, heptilo, ciclohexilo, octilo, nonilo o decilo.

10 En el contexto de la presente invención, definiciones como alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> como, por ejemplo, se define anteriormente para el resto R<sup>1</sup> en la Fórmula (I), significan que este sustituyente (resto) es un resto alquilo con un número de átomos de carbono de 2 a 10. Este resto carbono es preferentemente monoinsaturado pero, dado el caso, también puede estar insaturado dos o múltiples veces. En cuanto a la linealidad, ramificaciones así como porcentajes cíclicos se aplican a las indicaciones de acuerdo con la invención como se define anteriormente mediante los restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>. Preferentemente, en el contexto de la presente invención, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> es vinilo, 1-alilo, 3-alilo, 2-alilo, 15 cis- o trans-2-butenilo, ω-butenilo.

En el contexto de la presente invención, el término «arilo» o el término «arilo<sup>2</sup>» como, por ejemplo, se define anteriormente para el resto R<sup>1</sup> en la Fórmula (I), significa que el sustituyente (resto) es un aromático. En el caso del aromático, se trata de aromáticos monocíclicos, bicíclicos o, dado el caso, policíclicos. En el caso de los aromáticos policíclicos, los ciclos individuales pueden estar, dado el caso, saturados completa o parcialmente. Ejemplos 20 preferentes de arilo son fenilo, naftilo o antracilo, especialmente fenilo.

A continuación se sigue precisando la presente invención.

El objeto de la presente invención es primero un derivado de 2,6-bis-(aminometil)-piperidina (derivado de 2,6-BAMP) de acuerdo con la Fórmula general (I),



25 en la que:

A, B y D independientemente entre sí, son CH<sub>2</sub>, CHR<sup>2</sup> o CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>;

R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> no sustituido o al menos monosustituido, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido,

30 estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo<sup>2</sup>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno,

y pudiendo arilo<sup>2</sup> estar a su vez al menos monosustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno;

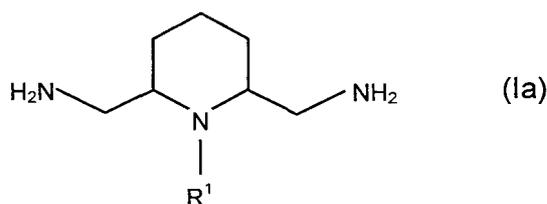
R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son, independientemente entre sí, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido,

35 estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno;

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido;

R<sup>6</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido.

40 Preferentemente, el derivado de 2,6-BAMP está caracterizado porque el derivado de 2,6-BAMP está definido de acuerdo con la Fórmula general (Ia),



en la que:

R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido,

5 estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo<sup>2</sup>, -OR<sup>4</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno,

y pudiendo arilo<sup>2</sup> estar a su vez al menos monosustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OR<sup>4</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno;

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido.

10 Más preferentemente, el derivado de 2,6-BAMP de la Fórmula general (I) y aún más preferentemente el derivado de 2,6-BAMP de la Fórmula general (Ia) está definido como sigue:

R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido o al menos monosustituido y el sustituyente es -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>;

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido;

especialmente R<sup>1</sup> es hidrógeno. En el caso de la Fórmula general (Ia), esto significa en el caso de esta forma de realización (más preferente) que, a este respecto, se trata de 2,6-BAMP como tal.

15 En la definición anterior de la Fórmula general (I) o (Ia), arilo o arilo<sup>2</sup> son preferentemente fenilo, naftilo o antracilo, especialmente fenilo.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de un derivado de 2,6-bis-(aminometil)-piperidina (derivado de 2,6-BAMP) de acuerdo con la Fórmula general (I), preferentemente de acuerdo con la Fórmula general (Ia),

20 en el que en el procedimiento para la preparación del derivado de 2,6-bis-(aminometil)-piperidina (derivado de 2,6-BAMP) de acuerdo con la Fórmula general (I), en la Fórmula general (I),

A, B y D independientemente entre sí, son CH<sub>2</sub>, CHR<sup>2</sup> o CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>;

R<sup>1</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> no sustituido o al menos monosustituido, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido,

25 estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo<sup>2</sup>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno,

y pudiendo arilo<sup>2</sup> estar a su vez al menos monosustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno;

30 R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son, independientemente entre sí, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido,

estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno;

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido;

R<sup>6</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido.

35 Por lo demás, se aplican las definiciones anteriores,

en las que en el procedimiento para la preparación del derivado de 2,6-bis-(aminometil)-piperidina (derivado de 2,6-BAMP) de acuerdo con la Fórmula general (Ia), en la Fórmula general (Ia),

R<sup>1</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> no sustituido o al menos monosustituido, alqueniilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido,

5 estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo<sup>2</sup>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno,

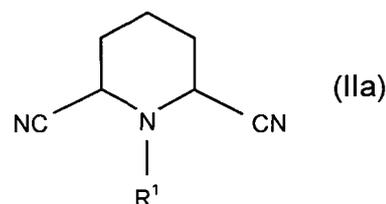
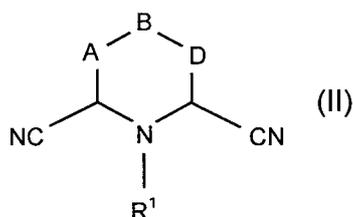
y pudiendo arilo<sup>2</sup> estar a su vez al menos monosustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno;

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido;

10 Por lo demás, se aplican las definiciones anteriores.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, puede prepararse específicamente un único derivado de 2,6-BAMP o incluso una mezcla de dos o más de tales derivados, que se incluyen en las definiciones anteriormente descritas. En el procedimiento de acuerdo con la invención, el derivado de 2,6-BAMP se obtiene del derivado de 2,6-dicianopiperidina correspondiente (derivado de 2,6-DCP) de acuerdo con las Fórmulas generales (II) o (IIa) por hidrogenación en presencia de un catalizador,

15



en el que en el procedimiento para la preparación del derivado de 2,6-bis-(aminometil)-piperidina (derivado de 2,6-BAMP) de acuerdo con la Fórmula general (II)

A, B y D independientemente entre sí, son CH<sub>2</sub>, CHR<sup>2</sup> o CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>;

20 R<sup>1</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> no sustituido o al menos monosustituido, alqueniilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido,

estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo<sup>2</sup>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno,

25 y pudiendo arilo<sup>2</sup> estar a su vez al menos monosustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno;

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son, independientemente entre sí, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido,

estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno;

30 R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido;

R<sup>6</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido.

Por lo demás, se aplican las definiciones anteriores,

en las que en el procedimiento para la preparación del derivado de 2,6-bis-(aminometil)-piperidina (derivado de 2,6-BAMP) de acuerdo con la Fórmula general (IIa),

35 R<sup>1</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> no sustituido o al menos monosustituido, alqueniilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido,

estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo<sup>2</sup>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno, y pudiendo arilo<sup>2</sup> estar a su vez al menos monosustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno;

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido;

5 Por lo demás, se aplican las definiciones anteriores.

Se conocen los derivados de 2,6-DCP de acuerdo con la Fórmula general (II) o (IIa) como tales, como ya se ha mencionado anteriormente. Los compuestos correspondientes así como los procedimientos de preparación asociados se describen, por ejemplo, en el documento GB-A 915 227 o en CHEM. REV. 1983 (4), páginas 379-423. Para completar, cabe señalar de nuevo que, en la Fórmula (II), todos los sustituyentes (R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup>) así como variables (A, B, D) siempre tienen el mismo significado que el que se ha descrito anteriormente para el derivado de 2,6-BAMP correspondiente de acuerdo con la Fórmula general (I). Por analogía, se aplica también a las definiciones/la relación del derivado de 2,6-DCP de acuerdo con la Fórmula general (IIa) respecto al derivado de 2,6-BAMP anteriormente descrito de acuerdo con la Fórmula general (Ia) así como a las otras formas de realización preferentes mencionadas en el presente texto con respecto a los derivados de 2,6-BAMP de acuerdo con la invención.

10

15 En una forma de realización preferente, el derivado 2,6-DCP utilizado para la hidrogenación se prepara por reacción de i) glutaraldehído o un derivado de glutaraldehído con ii) cianuro de hidrógeno (HCN) y iii) una amina correspondiente de la Fórmula R<sup>1</sup>NH<sub>2</sub>.

Para completar, cabe señalar que, en esta forma de realización, en el caso del uso de glutaraldehído, tales derivados de 2,6-DCP se preparan de acuerdo con la Fórmula general (II), en la que las variables A, B y D todas juntas son CH<sub>2</sub>. Por analogía, se utilizan correspondientemente derivados de glutaraldehído para poner en práctica en la Fórmula general (II) para derivados de 2,6-DCP las otras definiciones (CHR<sup>2</sup> y CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>) para las variables A, B y D.

20

El experto conoce asimismo la amina utilizada en esta forma de realización con la Fórmula R<sup>1</sup>NH<sub>2</sub>. A este respecto, la definición del resto R<sup>1</sup> corresponde a la definición del resto R<sup>1</sup> en los derivados de 2,6-DCP de acuerdo con la Fórmula general (II) o (IIa).

25

La hidrogenación para obtener los derivados de 2,6-BAMP de acuerdo con la invención se realiza generalmente por reacción de los derivados de 2,6-DCP con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación.

En la hidrogenación para dar lugar al derivado de 2,6-BAMP se necesitan generalmente al menos cuatro moles de hidrógeno por mol de derivado de 2,6-DCP.

30 Las temperaturas en las que se lleva a cabo la hidrogenación se encuentran en un intervalo de 60 a 180 °C, preferentemente de 80 a 140 °C, especialmente de 90 a 130 °C.

La presión predominante durante la hidrogenación se encuentra generalmente de 40 a 300 bar, preferentemente de 40 a 240 bar, más preferentemente de 80 a 200 bar.

35 En una forma de realización preferente, el derivado de 2,6-DCP de acuerdo con la Fórmula (II) se suministra con una tasa de hidrogenación que no es mayor que la tasa con la que reacciona el derivado de 2,6-DCP con hidrógeno en la hidrogenación.

La tasa de alimentación debe ajustarse preferentemente de manera que en cierto sentido se alcance la conversión completa. Esta se ve influida por temperatura, presión, tipo del derivado de 2,6-DCP, cantidad y tipo del catalizadores, del medio de reacción, calidad de mezcla del contenido del reactor, tiempo de permanencia, etc.

40 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de un catalizador. En principio, como catalizadores pueden utilizarse todos los catalizadores conocidos por el experto para una hidrogenación de nitrilo. Por lo tanto, como catalizadores para la hidrogenación de las dos funciones nitrilo respecto al derivado de 2,6-BAMP pueden utilizarse, por ejemplo, catalizadores que contienen como especie activa uno o varios elementos del 8.º subgrupo de la tabla periódica (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), preferentemente Fe, Co, Ni, Ru o Rh, más preferentemente Co o Ni.

45

Incluidos en esto están los denominados catalizadores oxidicos, que contienen una o más especies activas en forma de sus compuestos que contienen oxígeno y los denominados catalizadores de esqueleto (también denominados de tipo Raney®; en lo sucesivo, también: catalizador de Raney), que se obtienen por lixiviación (activación) de una aleación de metal activo por hidrogenación y otro componente (preferentemente Al). Los catalizadores pueden contener adicionalmente uno o varios promotores.

50

En una forma de realización más preferentemente, en la hidrogenación de los derivados de 2,6-DCP se utilizan catalizadores de Raney, preferentemente catalizadores de cobalto Raney o catalizadores de níquel Raney y más preferentemente un catalizador de níquel Raney que contiene como promotor al menos uno de los elementos Ni, Cr o Fe. El catalizador de cobalto Raney está dotado así al menos de uno de estos elementos.

- 5 Los catalizadores pueden utilizarse como catalizadores no soportados o en forma soportada. Como soporte se aplican preferentemente óxidos metálicos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , mezclas de óxidos metálicos o carbono (carbón activado, negros de humo, grafito).

- 10 Los catalizadores oxídicos se activan antes del uso por fuera del reactor o en el reactor por reducción de los óxidos metálicos en una corriente de gas que contiene hidrógeno a temperatura elevada. Cuando los catalizadores se reducen por fuera del reactor, puede realizarse a continuación una pasivación por una corriente de gas que contiene oxígeno o la incrustación en un material inerte para evitar una oxidación no controlada en aire y posibilitar un manejo seguro. Como material inerte pueden usarse disolventes orgánicos como alcoholes pero también agua o una amina, preferentemente el producto de reacción. Una excepción a la activación representan los catalizadores de esqueleto, que pueden activarse por lixiviación con base acuosa como, por ejemplo, se describe en el documento EP-A 1 209  
15 146. Según el procedimiento realizado (hidrogenación en suspensión, procedimiento de lecho fluidizado, hidrogenación en lecho fijo), los catalizadores se usan como polvo, gravilla o cuerpo de moldeo (preferentemente producto extruido o comprimidos).

- 20 Catalizadores de lecho fijo especialmente preferentes son los revelados en el documento EP-A1 742 045 de contacto completo de cobalto, dotados con Mn, P, y metal alcalino (Li, Na, K, Rb, Cs). La masa catalíticamente activa de estos catalizadores, antes de la reducción con hidrógeno, consta del 55 al 98 % en peso, especialmente del 75 al 95 % en peso, de cobalto, del 0,2 al 15 % en peso de fósforo, del 0,2 al 15 % en peso de manganeso y del 0,05 al 5 % en peso de metal alcalino, especialmente sodio, respectivamente calculado como óxido.

- 25 Otros catalizadores adecuados son los catalizadores revelados en el documento EP-A 963 975, cuya masa catalíticamente activa antes del tratamiento con hidrógeno contiene del 22 al 40 % en peso de  $\text{ZrO}_2$ , del 1 al 30 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del cobre, calculado como  $\text{CuO}$ , del 15 al 50 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del níquel, calculado como  $\text{NiO}$ , siendo la relación molar Ni:Cu mayor de 1, del 15 al 50 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del cobalto, calculado como  $\text{CoO}$ , del 0 al 10 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del aluminio y/o del manganeso, calculado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{MnO}_2$ , y no conteniendo ningún compuesto que contiene oxígeno del molibdeno, por ejemplo, el catalizador A revelado en este documento con la  
30 composición del 33 % en peso de Zr, calculado como  $\text{ZrO}_2$ , el 28 % en peso de Ni, calculado como  $\text{NiO}$ , el 11 % en peso de Cu, calculado como  $\text{CuO}$ , y el 28 % en peso de Co, calculado como  $\text{CoO}$ .

- Además, son adecuados los catalizadores revelados en el documento EP-A 696 572, cuya masa catalíticamente activa antes de la reducción con hidrógeno contiene del 20 al 85 % en peso de  $\text{ZrO}_2$ , del 1 al 30 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del cobre, calculado como  $\text{CuO}$ , del 30 al 70 % en peso de compuestos que  
35 contienen oxígeno del níquel, calculado como  $\text{NiO}$ , del 0,1 al 5 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del molibdeno, calculado como  $\text{MoO}_3$ , y del 0 al 10 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del aluminio y/o del manganeso, calculado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{MnO}_2$ . Por ejemplo, el catalizador revelado concretamente en este escrito con la composición del 31,5 % en peso de  $\text{ZrO}_2$ , el 50 % en peso de  $\text{NiO}$ , el 17 % en peso de  $\text{CuO}$  y el 1,5 % en peso de  $\text{MoO}_3$ . Igualmente adecuados son los catalizadores descritos en el documento WO-A-99/44984 que  
40 contienen (a) hierro o un compuesto a base de hierro o sus mezclas, (b) del 0,001 al 0,3 % en peso, con respecto a (a), de un promotor a base de 2, 3, 4 o 5 elementos seleccionados del grupo Al, Si, Zr, Ti, V, (c) del 0 al 0,3 % en peso, con respecto a (a), de un compuesto a base de un metal alcalino y/o alcalinotérreo, así como (d) del 0,001 al 1 % en peso, con respecto a (a), de manganeso.

- 45 Para procedimientos de suspensión se utilizan preferentemente catalizadores de Raney. En los catalizadores de Raney, el catalizador activo se prepara como «esponja de metal» a partir de una aleación binaria (níquel, hierro, cobalto, con aluminio o silicio) por extracción mediante disolución de un componente con ácido o agente alcalino. Los restos del componente de aleación original suelen actuar sinérgicamente.

- Los catalizadores de Raney utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención se preparan preferentemente a partir de una aleación de cobalto o níquel, más preferentemente cobalto, y otro componente de aleación que es  
50 soluble en álcalis. En este componente de aleación soluble se usa preferentemente aluminio, pero también pueden utilizarse otros componentes como zinc y silicio o mezclas de tales componentes.

Para la activación del catalizador de Raney, el componente de aleación soluble se extrae total o parcialmente con álcali, para lo cual puede usarse, por ejemplo, sosa cáustica acuosa. El catalizador puede lavarse a continuación, por ejemplo, con agua o disolvente orgánico.

- 55 En el catalizador pueden estar presentes uno o varios otros elementos como promotores. Ejemplos de promotores

son metales de los subgrupos IB, VIB y/o VIII de la tabla periódica, como cromo, hierro, molibdeno, níquel, cobre, etc. La activación de los catalizadores por lixiviación del componente soluble (típicamente aluminio) puede realizarse o bien en el mismo reactor o bien antes del llenado en el reactor. Los catalizadores previamente activados son sensibles al aire y pirofóricos y, por regla general, por este motivo, se conservan y se manipulan en un medio como, por ejemplo, agua, un disolvente orgánico o una sustancia que está presente en la reacción de acuerdo con la invención (disolvente, educto, producto) o se incrustan en un compuesto orgánico que es sólido a temperatura ambiente.

De acuerdo con la invención, en una forma de realización preferente se utiliza un catalizador de Raney de cobalto de esqueleto que se obtuvo a partir de una aleación de Co/Al por lixiviación con solución de hidróxido de metal alcalino acuosa, por ejemplo, sosa cáustica, y posterior lavado con agua, y preferentemente contiene como promotores al menos uno de los elementos Fe, Ni o Cr.

Tales catalizadores contienen típicamente, además de cobalto, aún del 1-30 % en peso de Al, especialmente del 2-12 % en peso de Al, más especialmente del 3-6 % en peso de Al, del 0-10 % en peso de Cr, especialmente del 0,1-7 % en peso de Cr, más especialmente del 0,5-5 % en peso de Cr, especialmente del 1,5-3,5 % en peso de Cr, del 0-10 % en peso de Fe, especialmente del 0,1-3 % en peso de Fe, más especialmente del 0,2-1 % en peso de Fe, y/o del 0-10 % en peso de Ni, especialmente del 0,1-7 % en peso de Ni, más especialmente del 0,5-5 % en peso de Ni, especialmente del 1-4 % en peso de Ni, estando referidas las indicaciones en peso respectivamente al peso total del catalizador.

Como catalizador en el procedimiento de acuerdo con la invención puede utilizarse, por ejemplo, ventajosamente, un catalizador de esqueleto de cobalto «Raney 2724» de la empresa W. R. Grace & Co. Este catalizador presenta la siguiente composición: Al: 2-6 % en peso, Co:  $\geq$  86 % en peso, Fe: 0-1 % en peso, Ni: 1-4 % en peso, Cr: 1,5-3,5 % en peso.

Asimismo, de acuerdo con la invención, puede utilizarse un catalizador de esqueleto de níquel que se obtuvo a partir de una aleación de Ni/Al por lixiviación con solución de hidróxido de metal alcalino acuosa, por ejemplo, sosa cáustica, y posterior lavado con agua, y preferentemente contiene como promotores al menos uno de los elementos Fe, Cr.

Tales catalizadores contienen típicamente, además de níquel, aún del 1-30 % en peso de Al, especialmente del 2-20 % en peso de Al, más especialmente del 5-14 % en peso de Al, del 0-10 % en peso de Cr, especialmente del 0,1-7 % en peso de Cr, más especialmente del 1-4 % en peso de Cr, y/o del 0-10 % en peso de Fe, especialmente del 0,1-7 % en peso de Fe, más especialmente del 1-4 % en peso de Fe, estando referidas las indicaciones en peso respectivamente al peso total del catalizador.

Como catalizador en el procedimiento de acuerdo con la invención puede utilizarse, por ejemplo, ventajosamente, un catalizador de esqueleto de níquel A 4000 de la empresa Johnson Matthey. Este catalizador presenta la siguiente composición:

Al:  $<$  14 % en peso, Ni:  $\geq$  80 % en peso, Fe: 1-4 % en peso, Cr: 1-4 % en peso.

Los catalizadores pueden regenerarse, dado el caso, con actividad y/o selección decreciente con los métodos conocidos por el experto como, por ejemplo, los publicados en el documento WO 99/33561 y los escritos citados en este.

La regeneración del catalizador puede llevarse a cabo en el propio reactor (*in situ*) o sobre el catalizador desarrollado (*ex situ*). En el caso de procedimientos de lecho fijo, se regenera preferentemente *in situ*; en el caso de procedimientos de suspensión, se elimina preferentemente una parte del catalizador de manera continua o discontinua, se regenera *ex situ* y se vuelve a suministrar.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente. Como disolvente son apropiados en principio todos los disolventes conocidos por el experto, comportándose de manera inerte los disolventes preferentemente con respecto a los derivados de 2,6-DCP.

Disolventes posibles son disolventes orgánicos, por ejemplo, amidas, como n-metilpirrolidona (NMP) y dimetilformamida (DMF), hidrocarburos aromáticos y alifáticos, como tolueno, alcoholes como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, butanol secundario y butanol terciario, aminas, como EDA o etilaminas y amoniaco, ésteres, como éster metílico de ácido acético o éster etílico de ácido acético y éteres, como éter de diisopropilo, éter de diisobutilo, éter dimetílico de glicol, éter dimetílico de diglicol, dioxano y tetrahidrofurano (THF).

Preferentemente, el disolvente es una amida, un hidrocarburo aromático, un alcohol, una amina, un éster o un éter. Más preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se usan éteres, aún más preferentemente

éteres cíclicos y más preferentemente tetrahidrofurano.

Normalmente, el disolvente se utiliza en la relación en peso respecto al derivado de 2,6-DCP utilizado de 0,1:1 a 15:1. La concentración del derivado de 2,6-DCP en la solución en la que se lleva a cabo la hidrogenación debería seleccionarse de manera que pueda ajustarse una tasa de suministro o tiempo de permanencia adecuados. Resulta preferente mezclar el derivado de 2,6-DCP del 10 al 50 % en peso con el disolvente. Con respecto al disolvente especialmente preferente tetrahidrofurano, resulta ventajoso, por ejemplo, utilizar el derivado de 2,6-DCP del 20 al 40 % en peso con respecto al disolvente.

5

La reacción de los derivados de 2,6-DCP con hidrógeno en presencia de catalizadores puede llevarse a cabo en recipientes de reacción adecuados para la catálisis en un modo de lecho fijo, de lecho fluidizado o de suspensión de manera continua, semicontinua o discontinua. Para llevar a cabo la hidrogenación son apropiados recipientes de reacción en los que es posible un contacto del derivado de 2,6-DCP y del catalizador con el hidrógeno a presión.

10

La hidrogenación en modo de suspensión puede llevarse a cabo en un reactor de agitación, reactor de bucle y chorro, reactor de tobera de chorro, reactor de columna de burbujeo o en una cascada de reactores iguales o distintos de este tipo.

15

La hidrogenación en un catalizador de lecho fijo tiene lugar preferentemente en uno o varios reactores tubulares, pero también en reactores de haz de tubos.

La hidrogenación de los grupos nitrilo tiene lugar liberando calor que, por regla general, debe evacuarse. La disipación del calor puede realizarse por superficies transmisoras de calor montadas, camisas de refrigeración o transmisores de calor exteriores en un circuito de circulación alrededor del reactor. El reactor de hidrogenación o una cascada de reactor de hidrogenación puede operarse en una sola pasada. Como alternativa, también es posible un modo de circuito en el que una parte de la descarga del reactor se vuelve a suministrar a la entrada del reactor, preferentemente sin procesamiento anterior de la corriente de circuito.

20

Especialmente, la corriente de circuito puede refrigerarse de manera sencilla y económica mediante un transmisor de calor externo y, por lo tanto, puede evacuarse el calor de reacción.

25

El reactor también puede hacerse funcionar adiabáticamente. En el caso del funcionamiento adiabático del reactor, el aumento de temperatura en la mezcla de reacción puede limitarse por refrigeración de las afluencias o por el suministro de disolvente orgánico «frío».

Puesto que el propio reactor no tiene entonces que refrigerarse, es posible una forma de construcción sencilla y económica. Una alternativa representa un reactor de haz de tubos refrigerado (solo en el caso del lecho fijo). También es concebible una combinación de los dos modos. En este caso, se posconecta preferentemente un reactor de lecho fijo a un reactor de suspensión.

30

El catalizador puede estar dispuesto en un lecho fijo (modo de lecho fijo) o estar suspendido en la mezcla de reacción (modo de suspensión).

En una forma de realización especialmente preferente, el catalizador está suspendido en la mezcla de reacción que va a hidrogenarse.

35

La velocidad de sedimentación del catalizador de hidrogenación en el disolvente seleccionado debería ser baja para que el catalizador pueda mantenerse bien en suspensión.

Por eso, el tamaño de partícula de los catalizadores utilizados asciende en el modo de suspensión entre 0,1 y 500 µm, especialmente entre 1 y 100 µm.

40

Si la hidrogenación de los derivados de 2,6-DCP en el modo de suspensión se lleva a cabo de manera continua, entonces los derivados de 2,6-DCP se suministran al reactor preferentemente de manera continua y se elimina del reactor de manera continua una corriente que contiene el producto de hidrogenación (derivados de 2,6-BAMP).

En el caso del modo de suspensión discontinuo, los derivados de 2,6-DCP se disponen dado el caso junto con disolventes orgánicos.

45

La cantidad de catalizador en el modo de suspensión discontinuo asciende preferentemente de 1 al 60 % en peso, más preferentemente del 5 al 40 % en peso, e incluso más preferentemente del 20 al 30 % en peso, con respecto a toda la mezcla de reacción.

En el modo de suspensión discontinuo, el tiempo de permanencia en el reactor asciende preferentemente de 0,1 a 6 horas, más preferentemente de 0,5 a 2 horas.

En el modo de suspensión continuo, el tiempo de permanencia en el reactor asciende preferentemente de 0,1 a 6 horas, más preferentemente de 0,5 a 2 horas.

- 5 En el modo de suspensión continuo o en el procedimiento de semilote, la carga de reactor asciende de 0,1 a 5 kg, preferentemente de 0,1 a 2 kg, más preferentemente de 0,1 a 1 kg de derivado de 2,6-DCP por kg de catalizador y hora.

Si la reacción en el modo de suspensión se lleva a cabo en un reactor de agitación. entonces la entrada de potencia a través del agitador se encuentra preferentemente de 0,1 a 100 KW por m<sup>3</sup>.

- 10 El catalizador usado puede separarse por filtración, centrifugado o filtración de corriente cruzada. A este respecto, puede ser necesario compensar pérdidas de cantidad original de catalizador por abrasión y/o desactivación por adición de catalizador fresco.

A continuación de la hidrogenación, la descarga de la hidrogenación puede seguir purificándose, dado el caso. El catalizador puede separarse por métodos conocidos por el experto. Por regla general, tras la separación del catalizador, se separa el hidrógeno presente durante la hidrogenación.

- 15

La separación del hidrógeno se realiza preferentemente por reducción de la presión a la que se llevó a cabo la hidrogenación a un valor en el que el hidrógeno es gaseoso pero los otros componentes en la descarga de reacción están presentes en la fase líquida. Preferentemente, la descarga de reacción se distiende desde una presión de hidrogenación de preferentemente 60 a 325 bar, más preferentemente de 100 a 280 bar, e incluso más preferentemente de 170 a 240 bar, a una presión de 5 a 50 bar en un recipiente. En el cabezal del recipiente se obtienen hidrógeno, dado el caso amoníaco, así como, dado el caso, una pequeña cantidad de productos de bajo punto de ebullición evaporados o disolventes, como THF. El hidrógeno y dado el caso amoníaco pueden volver a suministrarse en la hidrogenación de los derivados de 2,6-DCP. Por ejemplo, el THF puede condensarse y recuperarse.

- 20

- 25 Generalmente, los disolventes orgánicos presentes dado el caso en la descarga de reacción se separan asimismo por destilación. Especialmente, los derivados de 2,6-BAMP de acuerdo con la invención pueden aislarse del producto de reacción por métodos conocidos por el experto.

La presente invención se refiere además al uso de derivados de 2,6-BAMP de acuerdo con la Fórmula general (I), preferentemente de acuerdo con la Fórmula general (Ia) como se define para el procedimiento para el procedimiento del bis-(aminometil)-piperidina (derivado de 2,6-BAMP), como endurecedor para resinas epoxi, como producto intermedio en la preparación de diisocianatos, como iniciador en la preparación de polieteroles y/o como monómero para la preparación de poliamidas.

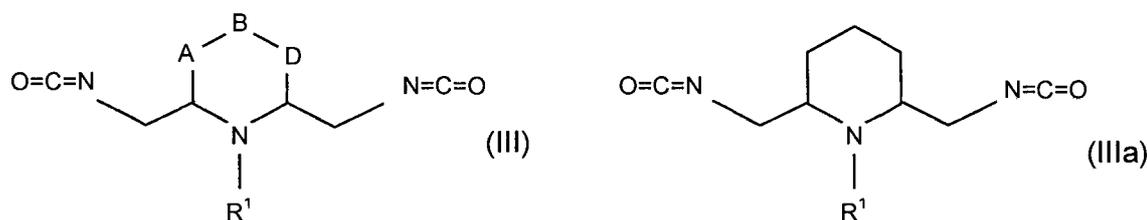
- 30

Los derivados de 2,6-BAMP de acuerdo con la Fórmula general (I), preferentemente de acuerdo con la Fórmula general (Ia) como se define para el procedimiento para el procedimiento del bis-(aminometil)-piperidina (derivado de 2,6-BAMP), representan endurecedores alternativos para resinas epoxi que pueden posibilitar nuevas posibilidades en la formulación y procesamiento de resinas epoxi y pueden utilizarse para regular el espectro de propiedades de las resinas epoxi.

- 35

Los derivados de 2,6-BAMP de acuerdo con la Fórmula general (I), preferentemente de acuerdo con la Fórmula general (Ia) se define para el procedimiento para la preparación del derivado del bis-(aminometil)-piperidina (derivado de 2,6-BAMP), también pueden usarse como producto intermedio en la preparación de los diisocianatos correspondientes de la Fórmula general (III) o la Fórmula general (IIIa) mencionadas anteriormente. En las Fórmulas generales (III) y (IIIa), los respectivos restos (como R<sup>1</sup>) y variables (como A) tienen el mismo significado que el que se define anteriormente para las Fórmulas generales (I) y (Ia) para el procedimiento para la preparación del derivado de bis-(aminometil)-piperidina (derivado de 2,6-BAMP).

- 40

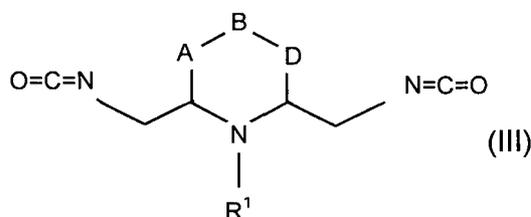


Estos diisocianatos son adecuados para la preparación de poliuretanos resistentes a la luz, por ejemplo, como barniz o recubrimiento, y ofrecen, a causa de su estructura, nuevas posibilidades de formulación y, por lo tanto, acceso a nuevos e interesantes perfiles de propiedades. Estos diisocianatos pueden obtenerse, por ejemplo, por reacción de derivados de 2,6-BAMP con fosgeno.

- 5 Los derivados de 2,6-BAMP de acuerdo con la Fórmula general (I), preferentemente de acuerdo con la Fórmula general (Ia) como se define para el procedimiento para la preparación del bis-(aminometil)-piperidina (derivado de 2,6-BAMP), también pueden usarse como iniciador en la preparación de polieteroles. Los derivados de 2,6-BAMP son compuestos ácidos CH que pueden desprotonarse con una base y pueden añadirse al siguiente óxido de alquileo, como óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. Las diaminas alcoxiladas pueden  
10 utilizarse, por ejemplo, como catalizadores en la preparación de PUR.

- Los derivados de 2,6-BAMP de acuerdo con la Fórmula general (I), preferentemente de acuerdo con la Fórmula general (Ia) como se define para el procedimiento para la preparación del bis-(aminometil)-piperidina (derivado de 2,6-BAMP), pueden utilizarse como monómero en la preparación de poliamidas. Así, pueden hacerse reaccionar derivados de 2,6-BAMP, por ejemplo, con ácidos dicarboxílicos como, por ejemplo, ácido succínico, ácido adípico,  
15 ácido tereftálico y/o ácido ftálico, para dar lugar a polímeros.

Por lo tanto, otro objeto de la presente invención también es un diisocianato de acuerdo con la Fórmula general (III),



en la que:

- 20  $R^1$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{30}$  no sustituido o al menos monosustituido, alqueno  $C_2-C_{10}$  no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido, estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo  $C_1-C_4$ , arilo<sup>2</sup>,  $-OR^4$ ,  $-C(O)R^6$ ,  $-C(O)OR^4$ ,  $-O-C(O)R^6$ ,  $-NR^4R^5$  o halógeno,

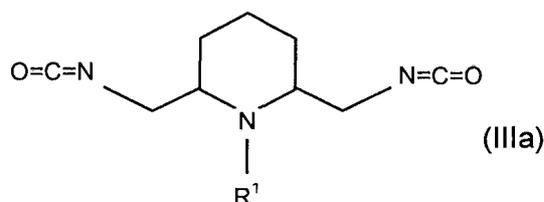
y pudiendo arilo<sup>2</sup> estar a su vez al menos monosustituido con alquilo  $C_1-C_4$ ,  $-OR^4$ ,  $-C(O)R^6$ ,  $-C(O)OR^4$ ,  $-O-C(O)R^6$ ,  $-NR^4R^5$  o halógeno;

- 25  $R^2$  y  $R^3$  son, independientemente entre sí, alquilo  $C_1-C_{10}$  no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido, estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo  $C_1-C_4$ ,  $-OR^4$ ,  $-C(O)R^6$ ,  $-C(O)OR^4$ ,  $-O-C(O)R^6$ ,  $-NR^4R^5$  o halógeno;

$R^4$  y  $R^5$  son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo  $C_1-C_4$  no sustituido;

$R^6$  es alquilo  $C_1-C_{10}$  no sustituido.

- 30 Preferentemente, el diisocianato de acuerdo con la Fórmula general (III) está definido por la Fórmula general (IIIa),



en la que:

- 35  $R^1$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{10}$  no sustituido o al menos monosustituido, alqueno  $C_2-C_{10}$  no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido, estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo  $C_1-C_4$ , arilo<sup>2</sup>,  $-OR^4$ ,  $-NR^4R^5$  o halógeno, y pudiendo arilo<sup>2</sup> estar a su vez al menos monosustituido con alquilo  $C_1-C_4$ ,  $-OR^4$ ,  $-NR^4R^5$  o halógeno;

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido.

Aún más preferentemente, en los diisocianatos de acuerdo con la invención de acuerdo con la Fórmula general (III) o la Fórmula general (IIIa) está previstas las siguientes definiciones:

R<sup>1</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido o al menos monosustituido y el sustituyente es -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>;

5 R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido;

preferentemente R<sup>1</sup> es hidrógeno.

10 Por lo tanto, otro objeto de la presente invención también es un procedimiento para la preparación de un diisocianato de acuerdo con las definiciones anteriormente descritas. Procedimientos para la preparación de diisocianatos a partir de las diaminas correspondientes, por ejemplo, por reacción con fosgeno, se conocen por el experto, de manera que el experto puede emplear correspondientemente estos procedimientos.

15 De acuerdo con la invención, los diisocianatos se prepararan preferentemente al hacerse reaccionar un derivado de 2,6-BAMP correspondiente de acuerdo con la Fórmula general (I), preferentemente de acuerdo con la Fórmula general (Ia) como se define para el procedimiento para la preparación del bis-(aminometil)-piperidina (derivado de 2,6-BAMP), con fosgeno. A este respecto, se utiliza preferentemente un derivado de 2,6-BAMP, dado el caso también pueden utilizarse mezclas de dos o varios de tales derivados.

A continuación, se aclara la invención mediante ejemplos.

### Ejemplo 1

Preparación de 2,6-dicianopiperidina

20 Se disponen 62 g de agua y se refrigeran a 5 °C. A continuación, se dosifican paralelamente en el plazo de 60 minutos 175,0 g de agua amoniacal al 25 % en peso, 250,0 g de una solución acuosa de glutaraldehído al 50 % en peso y 68,3 g de ácido cianhídrico, empezando aproximadamente 10 minutos antes la afluencia de ácido cianhídrico. Las afluencias se realizan de manera que no se sobrepasa una temperatura de 10 °C. Tras una reacción posterior de 12 horas a como máximo 10 °C, se aspira el precipitado producido. Se obtienen 156 g de una sustancia sólida blanca húmeda con agua. Para eliminar el agua, esta se absorbe en 700 ml de tetrahidrofurano, se seca con sulfato de sodio y se filtra. Tras una concentración por evaporación del filtrado en el evaporador rotativo, se obtienen 109 g de una sustancia sólida blanca, que se caracteriza mediante <sup>13</sup>C-NMR como 2,6-dicianopiperidina.

### Ejemplo 2

Hidrogenación (semilote)

30 En un autoclave de 270 ml con placas de desviación y agitador de discos se dispusieron 5 g de cobalto de Raney (seco) y 40 g de THF. El autoclave se calienta a 120 °C y se presuriza hidrógeno hasta una presión total de 100 bar. En el plazo de 5,5 horas se dosifica una mezcla de 8 g de 2,6-dicianopiperidina (preparada según el Ejemplo 1) en 72 g de THF. La mezcla de reacción se agita otros 60 minutos en condiciones de reacción. La descarga de hidrogenación contiene el 90 % de 2,6-bis-(aminometil)-piperidina (% de superficies de CG). El resto son subcomponentes desconocidos.

35 Método CG: columna DB1, 30 m, 0,32 mm, 1 µm; 80 °C temperatura inicial, rampa de temperatura 10 °C/min a 280 °C

### Ejemplo 3

Hidrogenación (continua)

40 En un autoclave de 270 ml con placas de desviación y agitador de discos se dispusieron 5 g de cobalto de Raney (seco) en 40 g de THF. Se suministran continuamente 15 NI/h de hidrógeno. Se bombean 38 g de una mezcla de 10 g de 2,6-dicianopiperidina (preparada según el Ejemplo 1) en 90 g de THF continuamente por hora a 200 bar. La temperatura en el reactor asciende a 120 °C. El catalizador se separa de la descarga del reactor por filtración continua a través de una frita de metal sinterizado con un diámetro de poros de 500 nm. La descarga se distiende a través de una válvula de regulación. En un separador de fase posconectado se separa a continuación el hidrógeno.

45 En conjunto se utilizan 114 g de 2,6-dicianopiperidina.

## ES 2 633 809 T3

La mezcla de reacción cruda se concentra por evaporación primero en el evaporador rotativo y se destila a través de una columna Vigreux a  $< 0,5$  mbar. El producto sale a  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  a través del cabezal. Se obtienen 73 g de 2,6-bis-(aminometil)-piperidina con una pureza del 90-95 %. El rendimiento en la etapa de hidrogenación asciende al 75 % incluyendo el contenido de producto en la descarga cruda y el 60,8 % de producto tras la destilación.

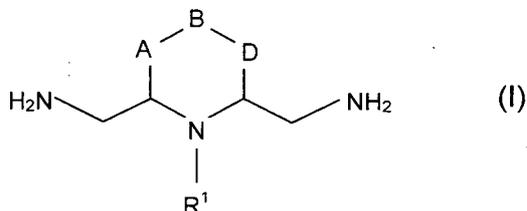
5 El producto se caracterizó por GC/EM y NMR.

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, THF): 60,31, 49,42, 31,4, 25,62

GC/EM: columna DB1, 30 m, 0,32 mm,  $1\text{ }\mu\text{m}$ ;  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatura inicial, rampa de temperatura  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  - tiempo de retención 9,06 min (93,3 % de superficie).

## REIVINDICACIONES

1. Derivado de 2,6-bis-(aminometil)-piperidina (derivado de 2,6-BAMP) de acuerdo con la Fórmula general (I),



en la que:

5 A, B y D, independientemente entre sí, son CH<sub>2</sub>, CHR<sup>2</sup> o CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>;

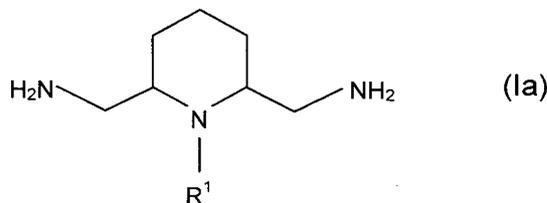
R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> no sustituido o al menos monosustituido, alqueniilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido, estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo<sup>2</sup>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno, y pudiendo arilo<sup>2</sup> estar a su vez al menos monosustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno;

10 R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son, independientemente entre sí, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido, estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno;

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido,

R<sup>6</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido.

15 2. Derivado de 2,6-BAMP de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado de 2,6-BAMP está definido de acuerdo con la Fórmula general (Ia),



en la que:

20 R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido, alqueniilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido, estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo<sup>2</sup>, -OR<sup>4</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno, y pudiendo arilo<sup>2</sup> estar a su vez al menos monosustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OR<sup>4</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno;

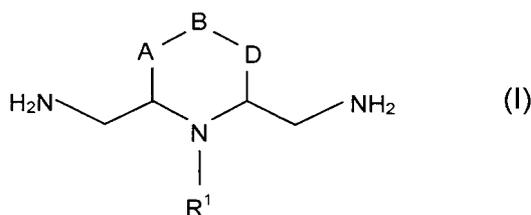
R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido.

3. Derivado de 2,6-BAMP de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que:

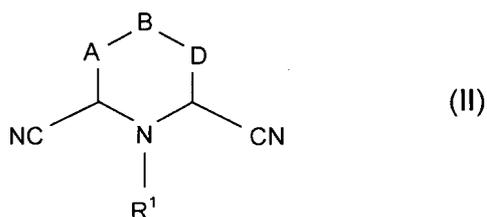
25 R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido o al menos monosustituido y el sustituyente es -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>;

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido.

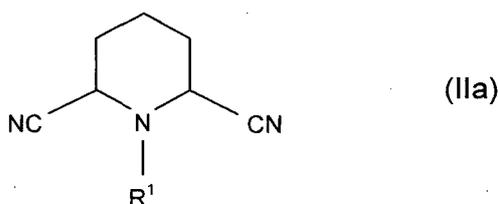
4. Procedimiento para la preparación de un derivado de 2,6-bis-(aminometil)-piperidina (derivado de 2,6-BAMP) de acuerdo con la Fórmula general (I),



caracterizado porque el derivado de 2,6-BAMP se obtiene del derivado de 2,6-dicianopiperidina correspondiente (derivado de 2,6-DCP) de acuerdo con las Fórmulas generales (II) o (IIa) por hidrogenación en presencia de un catalizador,



5



en la que:

A, B y D, independientemente entre sí, son CH<sub>2</sub>, CHR<sup>2</sup> o CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>;

- 10 R<sup>1</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> no sustituido o al menos monosustituido, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido,

estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo<sup>2</sup>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno,

- 15 y pudiendo arilo<sup>2</sup> estar a su vez al menos monosustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno;

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son, independientemente entre sí, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido,

estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno;

- 20 R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido,

R<sup>6</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque como catalizador se utiliza un catalizador de Raney, preferentemente un catalizador de níquel Raney o un catalizador de cobalto Raney, especialmente un catalizador de cobalto Raney que contiene como promotor al menos uno de los elementos Fe, Ni o Cr.

- 25 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo en un disolvente, el disolvente es preferentemente una amida, un hidrocarburo aromático, un alcohol, una amina, un éster o un éter, el disolvente es especialmente tetrahidrofurano.

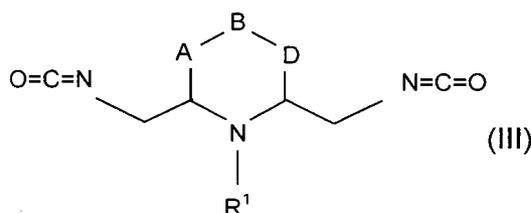
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a

cabo a una presión de 80 a 200 bar y/o a una temperatura de 90 a 130 °C.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque el derivado 2,6-DCP utilizado para la hidrogenación se prepara por reacción de i) glutaraldehído o un derivado de glutaraldehído con ii) cianuro de hidrógeno (HCN) y iii) una amina correspondiente de la Fórmula R<sup>1</sup>NH<sub>2</sub>.

5 9. Uso de un derivado de 2,6-BAMP de acuerdo con la definición de la Fórmula general (I) en la reivindicación 4 como endurecedor para resinas epoxi, como producto intermedio en la preparación de diisocianatos, como iniciador en la preparación de polieteroles y/o como monómero para la preparación de poliamidas.

10. Diisocianato de acuerdo con la Fórmula general (III),



10 en la que:

A, B y D, independientemente entre sí, son CH<sub>2</sub>, CHR<sup>2</sup> o CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>;

R<sup>1</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> no sustituido o al menos monosustituido, alqueniilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido,

15 estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo<sup>2</sup>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno,

y pudiendo arilo<sup>2</sup> estar a su vez al menos monosustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno;

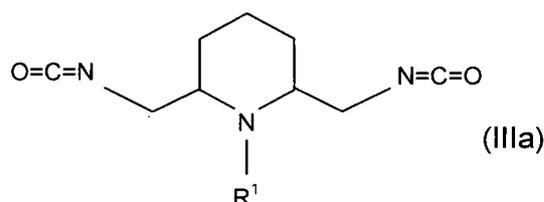
R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son, independientemente entre sí, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido,

20 estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OR<sup>4</sup>, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>4</sup>, -O-C(O)R<sup>6</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno;

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido,

R<sup>6</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido.

25 11. Diisocianato de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el diisocianato está definido de acuerdo con la Fórmula general (IIIa),



en la que:

R<sup>1</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o al menos monosustituido o arilo no sustituido o al menos monosustituido,

30 estando seleccionados los sustituyentes del grupo que consta de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo<sup>2</sup>, -OR<sup>4</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno,

y pudiendo arilo<sup>2</sup> estar a su vez al menos monosustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OR<sup>4</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> o halógeno;

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido.

5 12. Procedimiento para la preparación de un diisocianato de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque un derivado de 2,6-BAMP de acuerdo con la definición de la Fórmula general (II) en la reivindicación 4 se hace reaccionar con fosgeno.