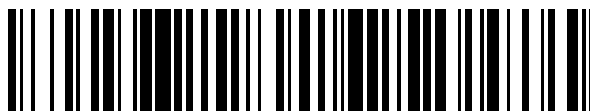


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 294**

51 Int. Cl.:

C07C 209/68 (2006.01)

C07C 209/86 (2006.01)

C07C 211/18 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.09.2014** **PCT/JP2014/074595**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2015** **WO15041261**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2014** **E 14845698 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019** **EP 3048094**

54 Título: **Método de producción de bis(aminometil)ciclohexano**

30 Prioridad:

17.09.2013 JP 2013191881

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.07.2020

73 Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(100.0%)

5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8324, JP

72 Inventor/es:

YAMAMOTO, YOSHIAKI y
SAMESHIMA, YUKO

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 773 294 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

Método de producción de bis(aminometil)ciclohexano

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para producir bis(aminometil)ciclohexano.

10 **Antecedentes de la técnica**

El bis(aminometil)ciclohexano es un compuesto industrialmente importante que va a usarse como material de partida para, por ejemplo, endurecedores epoxídicos, poliamidas y poliuretanos. Un bis(aminometil)ciclohexano tiene dos isómeros, es decir, el isómero cis y el isómero trans, derivados del anillo de ciclohexano. Se sabe que las propiedades físicas de un polímero obtenido usando un bis(aminometil)ciclohexano varían en gran medida dependiendo de la razón de isómeros, es decir, razón del isómero cis y el isómero trans.

Por ejemplo, en una poliamida obtenida usando 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, se sabe que, a medida que aumenta el contenido del isómero trans, aumenta el punto de fusión de la poliamida, con el resultado de que la poliamida se vuelve muy resistente al calor (documento no de patente 1). También se sabe que un poliuretano obtenido usando 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano derivado de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano se mejora en las propiedades físicas requeridas para diversas aplicaciones a medida que aumenta el contenido del isómero trans (documento de patente 1).

Además, se muestra que, en una poliamida obtenida usando 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, una poliamida que tiene un alto contenido de isómero cis tiene una alta cristalinidad; mientras que una poliamida que tiene un alto contenido de isómero trans es amorfa (documento no de patente 2).

Por estos motivos, es extremadamente importante controlar la razón de isómeros de un bis(aminometil)ciclohexano.

Un bis(aminometil)ciclohexano se produce mediante una técnica conocida en la técnica. Más específicamente, un bis(aminometil)ciclohexano se obtiene hidrogenando un dinitrilo aromático en presencia de un catalizador para sintetizar una xililendiamina y sometiendo a hidrogenación nuclear la xililendiamina en presencia de un catalizador.

Se conocen muchos métodos para producir una xililendiamina hidrogenando un dinitrilo aromático. Por ejemplo, se divulga un método de uso de un catalizador de Raney tal como un níquel Raney y un cobalto Raney (documento de patente 3).

Se notifican muchos métodos para producir un bis(aminometil)ciclohexano sometiendo a hidrogenación nuclear una xililendiamina. Por ejemplo, se divulga un método de uso de un catalizador tal como rutenio inmovilizado sobre un soporte (documento de patente 4)

En la reacción de hidrogenación nuclear de una xililendiamina, el isómero cis se produce más fácilmente que el isómero trans, dicho de otro modo, es difícil sintetizar de manera selectiva el isómero trans. La razón del isómero trans de bis(aminometil)ciclohexano producido mediante este método es generalmente del 50% o menos. Debido a esto, para obtener un 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que tenga un alto contenido de isómero trans, se propone una reacción de isomerización.

Por ejemplo, se divulga un método para obtener trans-1,4-bis(aminometil)ciclohexano isomerizando un 1,4-bis(aminometil)ciclohexano en presencia de un catalizador de metales nobles tal como platino y rutenio (documentos de patente 4 a 6). Sin embargo, ya que el contenido del isómero trans producido en una trayectoria (única etapa) permanece a aproximadamente el 80%. Para obtener el isómero trans a una alta concentración, se requiere separación mediante destilación y cristalización, y recirculación, en resumen, se requiere un procedimiento complicado. En este método, la isomerización debe llevarse a cabo en amoníaco líquido para obtener 1,4-bis(aminometil)ciclohexano con una alta tasa de recuperación. Por consiguiente, este método tiene un inconveniente en la manipulación de amoníaco líquido y que es una reacción a alta presión. Sin embargo, si no se usa amoníaco líquido, disminuye la tasa de recuperación de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano.

Mientras tanto, se divulga un método para isomerizar 1,4-bis(aminometil)ciclohexano mezclando 1,4-bis(aminometil)ciclohexano con un compuesto de bencilamina y un metal alcalino, un hidruro de metal alcalino o una amida de metal alcalino (documento de patente 7). Sin embargo, se muestra que la razón final de isómeros, es decir, una razón trans/cis, es de 4,0 (razón de isómero trans: aproximadamente el 80%) y la isomerización ya no continúa en este método.

Estas reacciones de isomerización tienen una limitación porque el isómero cis y el isómero trans alcanzan un estado de equilibrio. Por tanto, no es fácil obtener 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que contiene más isómero trans que una composición de equilibrio.

En otro método (documento de patente 8) conocido en la técnica, se obtiene trans-1,4-bis(aminometil)ciclohexano derivatizando 1,4-bis(aminometil)ciclohexano para dar un compuesto de aldimina, e isomerizando y descomponiendo el compuesto de aldimina.

Además, se divulga un método para obtener un 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que tiene un alto contenido de isómero trans usando ácido tereftálico como material de partida a través de ácido ciclohexanodicarboxílico (documento de patente 9). Este método divulga que, para aumentar el contenido del isómero trans, un precursor, 1,4-dicianociclohexano, se cristaliza para separar el isómero trans y se isomeriza el isómero cis restante y se recircula. El documento de patente 10 describe un procedimiento para obtener un 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que tiene un alto contenido de isómero trans en el que la isomerización y la destilación se llevan a cabo simultáneamente.

Lista de referencias

Documentos de patente

Documento de patente 1: publicación internacional n.º WO2009/051114

Documento de patente 2: patente japonesa abierta a consulta por el público n.º S54-41804

Documento de patente 3: patente japonesa abierta a consulta por el público n.º S50-126638

Documento de patente 4: patente japonesa abierta a consulta por el público n.º H10-259167

Documento de patente 5: patente japonesa abierta a consulta por el público n.º H10-306066

Documento de patente 6: patente japonesa abierta a consulta por el público n.º H11-335335

Documento de patente 7: publicación de patente japonesa n.º S62-3144

Documento de patente 8: patente japonesa abierta a consulta por el público n.º H10-330329

Documento de patente 9: patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2011-6382

Documento de patente 10: US 3.344.164

Documento no de patentes

Documento no de patente 1: J. Polim. Sci. Part A-1, 10, 465 (1972)

Documento no de patente 2: KOBUNSHI RONBUNSHU (Japanese Journal of Polymer Science and Technology), vol. 65, nº 5, págs. 305-310 (1979)

Sumario de Invención

Problema técnico

En el método descrito en el documento de patente 8, se obtiene el isómero trans en una razón extremadamente alta del 99%; sin embargo, se requieren tres etapas para la isomerización; un aldehído, del que se obtiene un derivado, debe recircularse a través de una etapa muy complicada. Por estos motivos, no es fácil llevar a cabo de manera industrial este método.

En el método descrito en el documento de patente 9, se requiere una etapa extremadamente larga e industrialmente desfavorable.

En la técnica anterior, no se ha establecido aún un procedimiento técnico industrial para producir 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que tiene una composición de equilibrio (razón de isómero trans: 83% o más) en una única etapa. Más específicamente, para producir un 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que tiene una composición de equilibrio o más (razón de isómero trans: 83% o más), se requiere una etapa de retorno de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que tiene una composición de equilibrio o menos (razón de isómero trans: 83% o menos) contra una etapa de isomerización, con el resultado de que se requieren dos etapas o más.

La presente invención se consiguió en consideración de los problemas mencionados anteriormente. Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un bis(aminometil)ciclohexano que tiene un contenido de un isómero superior al de una composición de equilibrio en un procedimiento simple adecuado para la

industrialización.

Solución al problema

- 5 Los presentes inventores realizaron estudios de manera intensiva para resolver los problemas mencionados anteriormente. Como resultado, encontraron que los problemas anteriores pueden resolverse mediante un método de producción de llevar a cabo una etapa de isomerización y una etapa de destilación al mismo tiempo, y llegar a la presente invención, tal como se define mediante las reivindicaciones adjuntas.
- 10 Más específicamente, la presente invención es de la siguiente manera.
- [1]Un método para producir un bis(aminometil)ciclohexano que comprende:
- 15 una etapa de isomerización de isomerizar el isómero cis de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y/o el isómero trans de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano en la parte inferior de una torre de destilación para obtener el isómero trans de 1,4-bis(aminometil) ciclohexano y/o el isómero cis de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, en presencia de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un compuesto que contiene metal alcalino, un metal alcalinotérreo y un compuesto que contiene metal alcalinotérreo, y un compuesto de bencilamina; y
- 20 una etapa de destilación de separación del isómero trans de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y/o el isómero cis de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano mediante destilación, en la parte superior de la torre de destilación, en el que
- 25 una cantidad de uso de el al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un compuesto que contiene metal alcalino, un metal alcalinotérreo y un compuesto que contiene metal alcalinotérreo en relación con un equivalente de un compuesto de bencilamina es de 1 a 4 equivalentes molares;
- una cantidad de uso del compuesto de bencilamina en relación al 100% en peso de bis(aminometil)ciclohexano es del 0,50 al 4,0% en peso;
- 30 una temperatura de la reacción de isomerización de la etapa de isomerización es de 80 a 140°C; y
- la etapa de isomerización y la etapa de destilación se llevan a cabo simultáneamente.
- [2]
- 35 El método para producir el bis(aminometil)ciclohexano según el [1] anterior, en el que la etapa de destilación se lleva a cabo para separar el isómero trans de 1,4-bis (aminometil)ciclohexano mediante destilación de manera que el contenido del isómero trans en el 1,4-bis(aminometil)ciclohexano obtenido de la parte superior de la torre en la etapa de destilación es del 84% o más.
- 40 [3]
- El método para producir el bis(aminometil)ciclohexano según los [1] ó [2] anteriores, en el que la etapa de destilación se lleva a cabo para separar el isómero trans de 1,4-bis (aminometil)ciclohexano mediante destilación de manera que el contenido del isómero trans en el 1,4-bis(aminometil)ciclohexano obtenido de la parte superior de la torre en la etapa de destilación es del 90% o más.
- 45 [4]
- El método para producir el bis(aminometil)ciclohexano según el [1] anterior, en el que el compuesto de bencilamina es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en bencilamina, 3-metilbencilamina, 4-metilbencilamina, dibencilamina, metaxililendiamina y paraxililendiamina.
- 50 [5]
- El método para producir el bis(aminometil)ciclohexano según los [1] ó [4] anteriores, en el que el metal alcalino comprende sodio metálico.
- 55 [6]
- El método para producir el bis(aminometil)ciclohexano según uno cualquiera de los [1] a [5] anteriores, en el que el compuesto que contiene metal alcalino comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un hidruro de metal alcalino y una amida de metal alcalino.
- 60 [7]
- 65

El método para producir el bis(aminometil)ciclohexano según el [6] anterior, en el que el hidruro de metal alcalino comprende hidruro de sodio.

[8]

El método para producir el bis(aminometil)ciclohexano según el [6] anterior, en el que la amida de metal alcalino comprende amida de sodio.

Efectos ventajosos de la invención

Según esta invención, es posible proporcionar un método para producir un bis(aminometil)ciclohexano que tiene un contenido de isómeros superior al de una composición de equilibrio en un procedimiento simple adecuado para la industrialización.

Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] La figura 1 muestra una vista esquemática que muestra un aparato para realizar el método para producir un bis(aminometil) ciclohexano según la presente realización.

[Figura 2] La figura 2 muestra un gráfico preparado representando gráficamente los datos de destilación del ejemplo comparativo 2.

[Figura 3] La figura 3 muestra un gráfico preparado representando gráficamente los datos de destilación del ejemplo 1.

[Figura 4] La figura 4 muestra un gráfico preparado representando gráficamente los datos de destilación del ejemplo 2.

Descripción de las realizaciones

Ahora, se describirán más específicamente a continuación las realizaciones (en el presente documento, denominadas "la presente realización") para llevar a cabo la invención; sin embargo, la presente invención no se limita a éstas y puede modificarse sin apartarse del alcance de la invención tal como se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

[Método para producir un bis(aminometil)ciclohexano]

El método para producir un bis(aminometil)ciclohexano según la presente realización tiene una etapa de isomerización de isomerizar el isómero cis de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y/o un isómero trans de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano en la parte inferior de una torre de destilación para obtener un isómero trans de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y/o un isómero cis de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, en presencia de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un compuesto que contiene metal alcalino, un metal alcalinotérreo y un compuesto que contiene metal alcalinotérreo, y un compuesto de bencilamina; y

una etapa de destilación de separación del isómero trans de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y/o el isómero cis de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano mediante destilación, en la parte superior de la torre de destilación, en la que

una cantidad de uso de el al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un compuesto que contiene metal alcalino, un metal alcalinotérreo y un compuesto que contiene metal alcalinotérreo en relación a un equivalente de un compuesto de bencilamina es de 1 a 4 equivalentes molares;

una cantidad de uso del compuesto de bencilamina en relación con el 100% en peso de bis(aminometil)ciclohexano es del 0,50 al 4,0% en peso;

en el que

la temperatura de la reacción de isomerización en la etapa de isomerización es de 80 a 140°C, y

la etapa de isomerización y la etapa de destilación se llevan a cabo simultáneamente.

En el método para producir un bis(aminometil)ciclohexano según la presente realización, si la etapa de isomerización y la etapa de destilación se llevan a cabo simultáneamente, un 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que tiene un contenido del isómero trans que exceda del de una composición de equilibrio o 1,3-bis(aminometil)ciclohexano que tiene un contenido del isómero cis que exceda del de una composición de equilibrio puede producirse en un procedimiento simple.

El término “simultáneo” usado en el presente documento significa no sólo el caso en el que los puntos de iniciación y terminación de la etapa de isomerización coinciden completamente con los de la etapa de destilación sino también el caso en el que la etapa de isomerización y la etapa de destilación se solapan parcialmente; más específicamente, se refiere al caso en el que un bis(aminometil)ciclohexano se separa a la vez que se isomeriza.

Más específicamente, si el método de producción de la presente realización se lleva a cabo en un sistema discontinuo, puede mencionarse el siguiente método: se suministran materiales de partida a la parte inferior de una torre de destilación y se lleva a cabo una reacción de isomerización en la parte inferior de la torre; al mismo tiempo, se separa el isómero deseado mediante destilación y se obtiene desde la parte superior de la torre de destilación. En cambio, si el método de producción de la presente realización se lleva a cabo en un sistema continuo, puede mencionarse el siguiente método: se suministran de manera continua materiales de partida a la parte inferior de una torre de destilación y se lleva a cabo una reacción de isomerización en la parte inferior de la torre; al mismo tiempo, se separa de manera continua un isómero deseado mediante destilación y se obtiene desde la parte superior de la torre de destilación. Entre ellos, el sistema continuo es preferible en vista de la industrialización.

[Torre de destilación]

Una vista esquemática de un aparato para producir un bis(aminometil)ciclohexano según la presente realización se muestra en la figura 1. El aparato tiene una torre 3 de destilación, una tubería 1 de alimentación proporcionada a la parte inferior de la torre, una primera tubería 2 de descarga proporcionada a la parte superior y una segunda tubería 4 de descarga proporcionada a la parte inferior. Una mezcla del isómero cis y el isómero trans de un bis(aminometil)ciclohexano se suministra a la torre 3 de destilación a través de la tubería 1 de alimentación. El bis(aminometil)ciclohexano separado mediante destilación se descarga a través de la primera tubería 2 de descarga y los compuestos de alto punto de ebullición separados mediante destilación se descargan desde la segunda tubería 4 de descarga.

La torre de destilación no está particularmente limitada siempre que el isómero cis y el isómero trans pueden separarse y puede tener una estructura conocida en la técnica. Por ejemplo, pueden usarse una torre de relleno cargada con relleno regular o relleno irregular y una torre de platos que tienen platos. Entre ellas, se usa preferiblemente una torre de relleno cargada con relleno regular, en la que la presión diferencial se produce de manera más improbable, para impedir un aumento de temperatura durante una reacción de isomerización. La torre de destilación puede tener, por ejemplo, un calentador para calentar una mezcla del isómero cis y el isómero trans de un bis(aminometil)ciclohexano presente en la parte inferior, un agitador para agitar la mezcla y un mecanismo de control de la presión para controlar la presión de reacción.

[Etapa de isomerización]

La etapa de isomerización es una etapa de isomerizar el isómero cis de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y/o el isómero trans de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano en la parte inferior de una torre de destilación para obtener el isómero trans de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y/o el isómero cis de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano.

El término “isomerizar” se refiere a convertir el isómero trans de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano en el isómero cis del mismo o el isómero cis de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano en el isómero trans del mismo.

En el método de producción de la presente realización, por ejemplo, en la etapa de isomerización, una mezcla del isómero cis y el isómero trans de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano se somete a una reacción de isomerización para isomerizar el isómero cis de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano al isómero trans de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano; y una mezcla del isómero cis y el isómero trans de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano se somete a la reacción de isomerización para isomerizar el isómero trans de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano al isómero cis de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano.

En la etapa de isomerización, la temperatura de la reacción de isomerización (temperatura de la parte inferior de la torre) es de 80 a 140°C y preferiblemente de 100 a 140°C. Si la temperatura de la reacción de isomerización es de 80°C o más, la reacción de isomerización puede llevarse a cabo de manera más eficaz. En cambio, si la temperatura de la reacción de isomerización es de 140°C o menos, puede suprimirse una reacción secundaria tal como una reacción de descomposición de un bis(aminometil)ciclohexano, puede reducirse la producción de productos secundarios tales como productos de bajo punto de ebullición y productos de alto punto de ebullición. Como resultado, el isómero deseado de un bis(aminometil)ciclohexano puede destilarse de manera fácil y continua para mejorar el rendimiento del mismo.

La reacción de isomerización puede llevarse a cabo o bien en presencia o bien en ausencia de un disolvente. Como el disolvente que puede usarse, aunque no está particularmente limitado, por ejemplo, se menciona un disolvente inerte. Los ejemplos de un disolvente de este tipo incluyen, pero no están particularmente limitados a, disolventes aromáticos tales como benceno, tolueno o xileno; disolventes de éter tales como dietil éter o tetrahidrofurano; y disolventes hidrocarbonados tales como hexano o heptano.

Como la atmósfera de la reacción de isomerización, aunque no está particularmente limitada, por ejemplo, es preferible una atmósfera que no contenga aire o hidrógeno activo tal como agua o un alcohol. Si se emplea una atmósfera de este tipo, la eficiencia de la reacción tiende a mejorarse. Particularmente, en vista de la eficiencia de la reacción, el contenido de agua en el sistema de reacción se controla preferiblemente para que sea de 1000 ppm o menos. Como un método simple para reducir el contenido de agua en un sistema de reacción, una reacción de isomerización se lleva a cabo preferiblemente en una atmósfera de un gas inerte tales como gas nitrógeno y gas argón.

[Bis(aminometil)ciclohexano]

En el método para producir un bis(aminometil)ciclohexano según la presente realización, se usan 1,3-bis(aminometil)ciclohexano y/o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano. Entre ellos, en vista del efecto de la presente invención, es preferible 1,4-bis(aminometil)ciclohexano. Obsérvese que 1,3-bis(aminometil)ciclohexano y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano puede ser cada uno una mezcla del isómero trans y el isómero cis.

Como un método para producir el isómero cis y el isómero trans de un bis(aminometil)ciclohexano o mezcla de los mismos usada en esta realización, aunque no se limita, por ejemplo, se menciona un método de hidrogenación nuclear de para-xililendiamina o tereftalonitrilo en presencia de un catalizador de metales nobles tal como rutenio, paladio, rodio y platino. El isómero trans en el presente documento se obtiene en una razón del 50% o menos y el bis(aminometil)ciclohexano resultante o la mezcla pueden usarse sin cambiar particularmente la razón de isómeros.

En la etapa de isomerización, el isómero cis del 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y/o un isómero trans de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano se isomerizan en presencia de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un compuesto que contiene metal alcalino, un metal alcalinotérreo y un compuesto que contiene metal alcalinotérreo (a continuación en el presente documento, denominados de manera colectiva como un(os) "metal(es) alcalino(s)") y un compuesto de bencilamina. Debido a esto, la tasa de isomerización se mejora adicionalmente y la tasa de recuperación tiende a mejorarse más.

(Compuesto de bencilamina)

El ejemplo del compuesto de bencilamina incluye, pero no se limita a, por ejemplo, compuestos de monobencilamina tales como bencilamina, 2-metilbencilamina, 3-metilbencilamina, 4-metilbencilamina; compuestos de bencilamina secundarios tales como dibencilamina y N-metilbencilamina; y compuestos que tienen dos grupos aminometilo tales como metaxililendiamina y paraxililendiamina. Entre ellos, en vista de la eficiencia de la reacción, es preferible al menos uno seleccionado del grupo que consiste en bencilamina, 3-metilbencilamina, 4-metilbencilamina, dibencilamina, metaxililendiamina y paraxililendiamina. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

La cantidad de uso del compuesto de bencilamina en relación con el bis(aminometil)ciclohexano (100% en peso) es del 0,50 al 4,0% en peso. Si la cantidad de uso del compuesto de bencilamina está dentro del intervalo anterior, la reacción de isomerización tiende a realizarse de manera más eficaz.

(Compuesto)

El compuesto que se usa en la etapa de isomerización es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un compuesto que contiene metal alcalino, un metal alcalinotérreo y un compuesto que contiene metal alcalinotérreo. Si se usa un compuesto de este tipo, la reacción de isomerización puede realizarse de manera más eficaz. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

Entre ellos, se incluye preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sodio metálico, una amida de sodio y un hidruro de sodio. Si se usa un compuesto de este tipo, la razón del isómero trans o el isómero cis en los isómeros resultantes y el rendimiento de isomerización tienden a mejorarse.

Los ejemplos de los metales alcalinos incluyen, pero no están particularmente limitados a, sodio metálico, potasio metálico y litio metálico.

Los ejemplos de los compuestos que contienen metal alcalino incluyen, pero no están particularmente limitados a, un hidruro de metal alcalino, una amida de metal alcalino y un óxido básico. Si se usa un compuesto de este tipo, la razón del isómero trans o el isómero cis en los isómeros resultantes y el rendimiento de isomerización tienden a mejorarse. Entre ellos, es preferible al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un hidruro de metal alcalino y una amida de metal alcalino. Los ejemplos del hidruro de metal alcalino en el presente documento incluyen, pero no están particularmente limitados a, hidruro de sodio, hidruro de potasio, hidruro de litio, hidruro de aluminio y litio e hidruro de boro y sodio. Los ejemplos de la amida de metal alcalino incluyen, pero no están particularmente limitados a, amida de sodio, amida de potasio, amida de litio, diisopropilamida de litio y bis(trimetilsilil)amida de sodio. Los ejemplos del óxido básico incluyen, pero no están particularmente limitados a, óxido de litio, óxido de sodio, óxido de potasio, óxido de cesio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de

estroncio y óxido de bario.

Los ejemplos del metal alcalinotérreo incluyen, pero no están particularmente limitados a, magnesio metálico y calcio metálico.

5 Los ejemplos del compuesto que contiene metal alcalinotérreo incluyen, pero no están particularmente limitados a, un hidruro de metal alcalinotérreo. Los ejemplos del hidruro de metal alcalinotérreo incluyen, pero no están particularmente limitados a, hidruro de calcio e hidruro de magnesio.

10 La cantidad de uso de metal alcalino o similar en relación a un equivalente de un compuesto de bencilamina es de 1 a 4 equivalentes molares. Debido a que la cantidad de uso de metal alcalino o similar está dentro del intervalo anterior, la reacción de isomerización tiende a realizarse de manera más exitosa y eficaz.

[Etapa de destilación]

15 La etapa de destilación es una etapa de separación del isómero trans de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y/o el isómero cis de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano mediante destilación, en la parte superior de la torre de destilación. En la etapa de destilación, puede destilarse no sólo el isómero trans de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y/o el isómero cis de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano obtenido mediante la etapa de isomerización anterior sino también el isómero trans de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y/o el isómero cis de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, presentes en los materiales de partida en la etapa anterior de isomerización.

20 En la etapa de destilación, el contenido de un isómero trans en 1,4-bis(aminometil)ciclohexano obtenido de la parte superior de la torre es preferiblemente del 84% o más y más preferiblemente del 90% o más. Obsérvese que el término “%” usado en el presente documento se refiere a % en moles.

25 La isomerización debe llevarse a cabo a una temperatura de la parte inferior de la torre dentro del intervalo de 80 a 140°C y más preferiblemente de 100 a 140°C. Si la temperatura de la reacción de isomerización es de 80°C o más, la reacción de isomerización tiende a realizarse de manera más eficaz. En cambio, si la temperatura de la parte inferior de la torre excede de 140°C, el punto de ebullición aumenta y la tasa de recuperación de destilación disminuye.

Ejemplos

35 Ahora, la presente invención se describirá más específicamente por medio de los ejemplos y los ejemplos comparativos; sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos.

[Composición de isómeros]

40 Las composiciones de isómeros (razón cis/trans) se analizaron mediante un aparato de cromatografía de gases equipado con una columna capilar, CP-Volamine fabricado por Valian. El isómero trans de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano tiene un punto de ebullición menor que el isómero cis del mismo. El isómero detectado por primera vez mediante cromatografía de gases fue el isómero trans y el isómero cis se detectó después. El isómero cis de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano tiene un punto de ebullición menor que el isómero trans del mismo. El isómero detectado por primera vez mediante cromatografía de gases es el isómero cis y el isómero trans se detectó después. La razón del isómero trans se calculó según la expresión:

$$\text{Valor de área del isómero trans} / (\text{valor de área para el isómero cis} + \text{valor de área para el isómero trans}) \times 100$$

50 La proporción del isómero cis se calculó mediante la proporción del isómero trans con respecto a 100.

Las tasas de recuperación se obtuvieron calculando el peso de un bis(aminometil)ciclohexano según el método de patrón interno del análisis de cromatografía de gases anterior, y luego, según la siguiente expresión.

55 Tasa de recuperación (%) = (bis(aminometil)ciclohexano en el destilado + bis(aminometil)ciclohexano mantenido en la torre de relleno + bis(aminometil)ciclohexano en la parte inferior) / (bis(aminometil)ciclohexano de partida) × 100

[Tasa de destilación]

60 La tasa de destilación se calculó según la siguiente expresión.

$$\text{Tasa de destilación (\%)} = \text{bis(aminometil)ciclohexano en el destilado} / \text{bis(aminometil)ciclohexano de partida} \times 100$$

[Materiales de partida]

65 Se obtuvo 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que tenía una composición de isómeros (razón cis/trans) de 59,3/40,7

usado en el presente documento mediante hidrogenación nuclear de paraxililendiamina en presencia de un catalizador de Ru-alúmina y según una técnica conocida (por ejemplo, el documento de patente 2) y se purificó mediante destilación.

5 [Torre de destilación]

Como la torre de destilación, se usó la torre mostrada en la figura 1. Más específicamente, se suministraron de manera discontinua materiales de partida a la parte inferior de la torre y se separó un isómero deseado mediante destilación en la parte superior de la torre.

10 <Ejemplo comparativo 1>

A 1,4-bis(aminometil)ciclohexano (6 g) que tenía una composición de isómeros (razón cis/trans) de 59,3/40,7, se le añadieron 4-metilbencilamina (4-MBA)(0,2 g) y amida de sodio (0,2 g). Se llevó a cabo la reacción de isomerización bajo una atmósfera de argón a 120°C y durante 4 horas. Obsérvese que no se llevó a cabo la destilación. La composición de isómeros después de la isomerización (razón cis/trans) fue de 17/83 y la tasa de recuperación fue del 96,3%. Se continuó la reacción de isomerización durante dos horas adicionales; sin embargo, la razón de isómeros no cambió. A partir de esto, se considera que la composición de isómeros alcanzó un equilibrio.

20 <Ejemplo comparativo 2>

Se pesó 1,4-bis(aminometil)ciclohexano (107 g) que tenía una composición de isómeros (razón cis/trans) de 59,3/40,7 y se colocó en una torre de destilación (fases teóricas: 7) rellena con relleno de Sulzer que tenía un diámetro interno de 25 mm, y se destiló en las siguientes condiciones. La razón máxima del isómero trans de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano obtenido fue del 67,5%. La razón de isómero trans disminuyó a medida que la tasa de destilación aumentó. La razón de isómero trans cambiada con respecto a la tasa de destilación se muestra en la figura 2.

(Condiciones)

Temperatura de la parte inferior de la torre: de 104 a 113°C

Presión de la parte superior de la torre: de 0,31 a 0,60 kPa (de 2,3 a 4,5 mmHg)

Presión de la parte inferior de la torre: de 0,47 a 0,71 kPa (de 3,5 a 5,3 mmHg)

Razón de reflujo: de 60 a 120

40 <Ejemplo 1>

En la parte inferior de una torre de destilación (fases teóricas: 7) rellena con relleno de Sulzer que tenía un diámetro interno de 25 mm, se colocaron 1,4-bis(aminometil)ciclohexano (201 g) que tenía una composición de isómeros (razón cis/trans) de 59,3/40,7, 4,2 g de 4-metilbencilamina (4-MBA) y amida de sodio (1,6 g). Diez horas después, se realizaron la destilación y la reacción de isomerización en las siguientes condiciones.

(Condiciones)

Temperatura de la parte inferior de la torre: de 104 a 113°C

Presión de la parte superior de la torre: de 0,31 a 0,60 kPa (de 2,3 a 4,5 mmHg)

Presión de la parte inferior de la torre: de 0,47 a 0,71 kPa (de 3,5 a 5,3 mmHg)

Razón de reflujo: de 60 a 120

Incluso si aumentó la tasa de destilación, no disminuyó la razón del isómero trans y se obtuvo de manera estable el 90% o más de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano. En total, se recuperó el 89% del destilado y una composición de isómeros promedio (razón cis/trans) fue de 8/92. Además, la tasa de recuperación de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que incluía la del líquido de la parte inferior fue del 93% y la composición de isómeros (razón cis/trans) fue de 9/91. Si se usa el método de la invención, es posible obtener 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que tiene una razón de isómero trans que excede la composición de equilibrio (composición de isómeros (razón cis/trans):17/83). Se obtuvo 1,4-bis(aminometil)ciclohexano con una alta tasa de recuperación. La razón de isómero trans cambiada con respecto a la tasa de destilación se muestra en la figura 3.

65 <Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)>

Se llevó a cabo la reacción de isomerización y la destilación de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usaron 1,4-bis(aminometil)ciclohexano (150 g) que tenía una composición de isómeros (razón cis/trans) de 59,3/40,7, 6,2 g de 4-metilbencilamina (4-MBA) y amida de sodio (6,2 g). En total, se recuperó el 70% del destilado. La composición de isómeros promedio (razón cis/trans) fue de 7,1/92,9. La tasa de recuperación de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que incluía la del líquido de la parte inferior fue del 90,6% y la composición de isómeros (razón cis/trans) fue de 9,2/90,8. La razón de isómero trans cambiada con respecto a la tasa de destilación se muestra en la figura 4.

<Ejemplo comparativo 3>

A 1,4-bis(aminometil)ciclohexano (200 g) que tenía una composición de isómeros (razón cis/trans) de 59,3/40,7, se le añadieron 8 g de 4-metilbencilamina (4-MBA) y amida de sodio (8 g), y se llevó a cabo la reacción de isomerización bajo una atmósfera de argón a 120°C durante 5 horas.

Después de la reacción de isomerización, se colocó la disolución de reacción se colocó en la parte inferior de una torre de destilación Oldershaw (fases teóricas: 20). Mientras que la reacción de isomerización se llevó a cabo en la parte inferior de la torre de destilación, la destilación se llevó a cabo en las siguientes condiciones. Cuando la tasa de destilación excedió del 28%, se produjo el burbujeo anómalo del líquido de la parte inferior de la torre y un aumento de la viscosidad, lo que hizo difícil que continuara la destilación. Como resultado del análisis del líquido de la parte inferior de la torre, los componentes de alto punto de ebullición producidos fueron del 60% o más. La tasa de recuperación de 1,4-bis(aminometil) ciclohexano incluida la del líquido de la parte inferior fue de hasta el 42%.

(Condiciones)

Temperatura de la parte inferior de la torre: de 150 a 165°C

Presión de la parte superior de la torre: 2,00 kPa (15 mmHg)

Presión de la parte inferior de la torre: de 4,93 a 5,20 kPa (de 37 a 39 mmHg)

Razón de reflujo: 120

La presente solicitud se hizo en base a la solicitud de patente japonesa n.º 2013-191881 presentada el 17 de septiembre de 2013 en la Oficina de Patentes de Japón.

Aplicabilidad industrial

La presente invención tiene aplicabilidad industrial como método para producir un bis(aminometil)ciclohexano eficaz como material óptico que usa una poliamida y un poliuretano, tal como lentes de plástico, prismas, fibras ópticas, sustratos y filtros de grabación de información.

Lista de signos de referencia

1... Tubería de alimentación

2... Primera tubería de descarga

3... Torre de destilación

4... Segunda tubería de descarga

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un bis(aminometil)ciclohexano que comprende:
 - 5 una etapa de isomerización de isomerizar el isómero cis de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y/o un isómero trans de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano en la parte inferior de una torre de destilación para obtener un isómero trans de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y/o un isómero cis de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, en presencia de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un compuesto que contiene metal alcalino, un metal alcalinotérreo y un compuesto que contiene metal alcalinotérreo y un compuesto de bencilamina; y
 - 10 una etapa de destilación de separación del isómero trans de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y/o el isómero cis de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano mediante destilación, en la parte superior de la torre de destilación, en la que
 - 15 una cantidad de uso de el al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un compuesto que contiene metal alcalino, un metal alcalinotérreo y un compuesto que contiene metal alcalinotérreo en relación con un equivalente de un compuesto de bencilamina es de 1 a 4 equivalentes molares;
 - 20 una cantidad de uso del compuesto de bencilamina en relación con el 100% en peso de bis(aminometil)ciclohexano es del 0,50 al 4,0% en peso;
 - 25 una temperatura de la reacción de isomerización de la etapa de isomerización es de 80 a 140°C; y la etapa de isomerización y la etapa de destilación se llevan a cabo simultáneamente.
2. Método para producir el bis(aminometil)ciclohexano según la reivindicación 1, en el que la etapa de destilación se lleva a cabo para separar el isómero trans de 1,4-bis (aminometil)ciclohexano mediante destilación de manera que el contenido del isómero trans en el 1,4-bis(aminometil)ciclohexano obtenido de la parte superior de la torre en la etapa de destilación es del 84% o más.
3. Método para producir el bis(aminometil)ciclohexano según la reivindicación 1 ó 2, en el que la etapa de destilación se lleva a cabo para separar el isómero trans de 1,4-bis (aminometil)ciclohexano mediante destilación de manera que el contenido del isómero trans en el 1,4-bis(aminometil)ciclohexano obtenido de la parte superior de la torre en la etapa de destilación es del 90% o más.
4. Método para producir el bis(aminometil)ciclohexano según la reivindicación 1, en el que el compuesto de bencilamina es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en bencilamina, 3-metilbencilamina, 4-metilbencilamina, dibencilamina, metaxililendiamina y paraxililendiamina.
5. Método para producir el bis(aminometil)ciclohexano según la reivindicación 1 ó 4, en el que el metal alcalino comprende sodio metálico.
- 45 6. Método para producir el bis(aminometil)ciclohexano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto que contiene metal alcalino comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un hidruro de metal alcalino y una amida de metal alcalino.
- 50 7. Método para producir el bis(aminometil)ciclohexano según la reivindicación 6, en el que el hidruro de metal alcalino comprende hidruro de sodio.
8. Método para producir el bis(aminometil)ciclohexano según la reivindicación 6, en el que la amida de metal alcalino comprende amida de sodio.

Fig.1

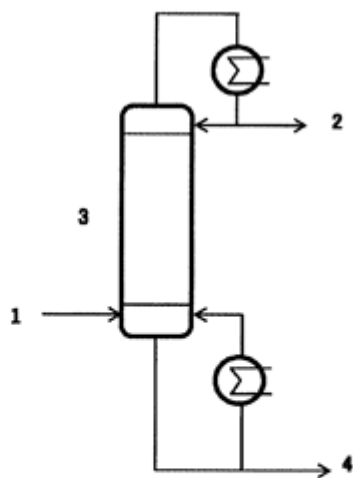


Fig.2

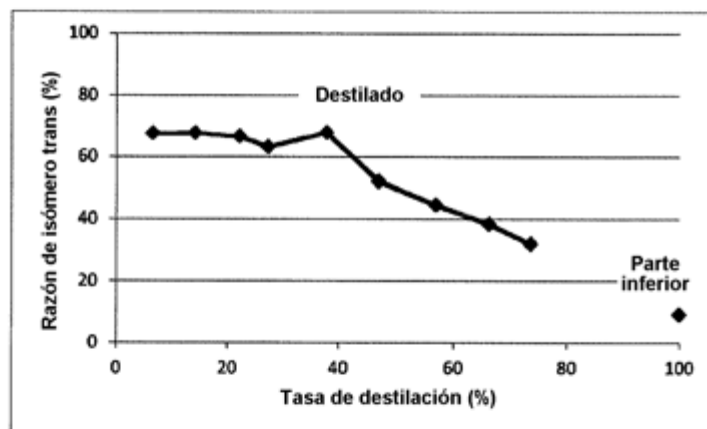


Fig.3

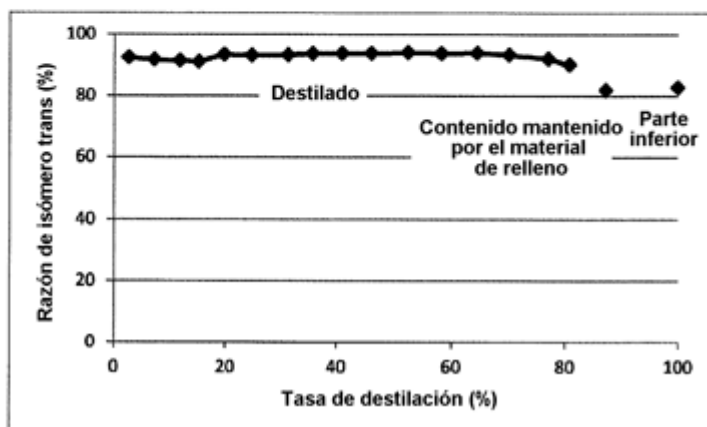


Fig.4

