

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 019 396**

51 Int. Cl.:

C07C 209/48 (2006.01)

C07C 211/27 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2021** **PCT/JP2021/025396**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.01.2022** **WO22019105**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2021** **E 21846918 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2025** **EP 4186887**

54 Título: **Método para producir aminometilo aromático**

30 Prioridad:

22.07.2020 JP 2020125155

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

20.05.2025

73 Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(100.00%)

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

72 Inventor/es:

TOMAKI, KEISUKE y
SHIRAI, SHINYOU

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 3 019 396 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 para producir aminometilo aromático

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para producir un aminometilo aromático mediante la hidrogenación de un nitrilo aromático.

10 **Antecedentes de la técnica**

Un aminometilo aromático es útil como material de partida o producto intermedio para fármacos, compuestos químicos agrícolas, resinas, agentes de curado, etc. En particular, la xilendiamina que tiene dos grupos aminometilo es un compuesto muy útil como material de partida para una resina de poliamida, un agente de curado o similar, o un producto intermedio para un isocianato.

Como método para producir un aminometilo aromático, se lleva a cabo un método en el que se hidrogena un nitrilo aromático.

20 En la hidrogenación del nitrilo aromático se conoce una técnica que usa amoníaco líquido como disolvente. Sin embargo, desde el punto de vista medioambiental, es necesario recuperar el amoníaco líquido sin liberarlo al exterior después de la reacción de hidrogenación, por lo que la carga de producción es pesada, y con respecto a un método de producción sin usar amoníaco líquido, se han realizado diversos estudios.

25 Por ejemplo, en el documento de patentes 1, se divulga un método para producir un cianoaminometilo aromático, en el que se hidrogena un nitrilo aromático usando un catalizador de paladio en presencia de un alcohol y un hidróxido de tetraalquilamonio, con el fin de obtener un cianoaminometilo aromático que es uno de los aminometilos aromáticos con un alto rendimiento en condiciones de reacción suaves y mediante operaciones de reacción sencillas sin usar amoníaco líquido, al tiempo que se suprime la formación como subproducto de un diaminometilo aromático.

30 El documento de patente 2 se refiere a un método para producir una xilendiamina mediante la hidratación catalizada de manera heterogénea de un ftalodinitrilo. Según la invención, la hidratación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de esqueleto de cobalto, un hidróxido de metal alcalino y un alcohol y/o éter como disolvente, a una presión absoluta que oscila entre 1 y 100 bar y a una temperatura de entre 40 y 150 °C.

35 **Sumario de la invención****Problema técnico**

40 Con el fin de usar un aminometilo aromático como material de partida para una resina de poliamida, un agente de curado o similar, o un producto intermedio para un isocianato, se ha deseado un aminometilo aromático de pureza extremadamente alta, y en el método de producción sin utilizar amoníaco líquido, se ha deseado un método para obtener un aminometilo aromático con un alto rendimiento.

45 Según el método del documento de patente 1, la hidrogenación puede llevarse a cabo en condiciones de reacción suaves sin usar amoníaco líquido, pero un problema es que hay impurezas contenidas en el aminometilo aromático resultante. Si contiene impurezas, estas inhiben la polimerización cuando el aminometilo aromático se usa como material de partida para una resina de poliamida o similar, tal como se describió anteriormente.

50 Por esa razón, se ha deseado un método de síntesis que proporcione un alto rendimiento y sea capaz de suprimir la formación de impurezas.

Entonces, un objeto de la presente invención es proporcionar un método de producción mediante el cual puede obtenerse un aminometilo aromático con un alto rendimiento sin usar sustancialmente amoníaco líquido, y también puede suprimirse la formación de impurezas.

Solución al problema

60 Los presentes inventores han realizado estudios serios y, como resultado, han descubierto que el objeto anterior puede lograrse llevando a cabo la hidrogenación de un nitrilo aromático en un disolvente específico en presencia de un compuesto de amonio cuaternario y un hidróxido metálico específico.

65 Es decir, la presente invención es un método para producir un aminometilo aromático, que comprende hidrogenar un nitrilo aromático en un disolvente orgánico que comprende un disolvente orgánico polar que tiene un parámetro de solubilidad (valor de SP) de 9 o más en presencia de un compuesto de amonio cuaternario, al menos un hidróxido metálico seleccionado del grupo que consiste en un hidróxido de metal alcalino y un hidróxido de metal

alcalinotérreo, y un catalizador de hidrogenación.

Efectos ventajosos de la invención

- 5 Según el método de producción de la presente invención, puede obtenerse un aminometilo aromático con un alto rendimiento sin usar sustancialmente amoniaco líquido, y también puede inhibirse la formación de impurezas.

Descripción de realizaciones

- 10 El método para producir un aminometilo aromático de la presente invención comprende hidrogenar un nitrilo aromático en un disolvente orgánico que comprende un disolvente orgánico polar que tiene un parámetro de solubilidad (valor de SP) de 9 o más en presencia de un compuesto de amonio cuaternario, al menos un hidróxido metálico seleccionado del grupo que consiste en un hidróxido de metal alcalino y un hidróxido de metal alcalinotérreo, y un catalizador de hidrogenación, en el que el disolvente orgánico comprende además un disolvente hidrocarbonado.

El método de producción de la presente invención se describirá en detalle a continuación en el presente documento.

[Disolvente orgánico]

- 20 El disolvente orgánico usado en la presente invención comprende un disolvente orgánico polar que tiene un parámetro de solubilidad (valor de SP) de 9 o más.

- 25 Se cree que al usar un disolvente orgánico polar que tiene un valor SP de 9 o más en el método de producción de la presente invención, se distribuye en el mismo un aminometilo aromático que es un producto y puede promoverse de manera eficiente la reacción de hidrogenación.

- 30 Utilizando además un disolvente hidrocarbonado (preferiblemente un disolvente orgánico no polar que tenga un valor de SP de menos de 9), el nitrilo aromático y el hidrógeno que son materiales de partida se disuelven favorablemente, y la reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo de manera eficiente.

A continuación en el presente documento, se describirá cada disolvente

(Disolvente orgánico polar que tiene parámetro de solubilidad (valor de SP) de 9 o más)

- 35 El disolvente orgánico polar usado en la presente invención tiene un parámetro de solubilidad (valor de SP) de 9 o más, preferiblemente de 10 o más, más preferiblemente de 11 o más, todavía más preferiblemente de 12 o más, y todavía mucho más preferiblemente de 13 o más. El valor de límite superior es preferiblemente de 20 o menos, más preferiblemente de 17 o menos, y todavía más preferiblemente de 15 o menos.

- 40 El valor de SP en la presente invención es un valor determinado por la siguiente ecuación de parámetro de solubilidad de Hildebrand.

- 45
$$\text{Parámetro de solubilidad (valor de SP)} = (\Delta H_A^V - RT)^{0.5} / V_A^{0.5}$$

ΔH_A^V : entalpía de vaporización del líquido A (disolvente orgánico polar)

R: constante de los gases

- 50 T: temperatura

V_A : volumen molar del líquido A

- 55 El disolvente orgánico polar usado en la presente invención es uno o más seleccionados del grupo que consiste en un alcohol, un éster, una amida, un sulfóxido, una cetona y una amina, y es preferible un alcohol.

- Los ejemplos de los alcoholes incluyen un alcohol monohidroxilado y un alcohol polihidroxilado, siendo preferible un alcohol monohidroxilado. Los ejemplos de alcoholes monohidroxilados incluyen un alcohol alifático y un alcohol aromático, siendo preferible un alcohol alifático.

- 60 Desde el punto de vista de la fácil disponibilidad industrial, el número de átomos de carbono del alcohol alifático es preferiblemente de 1 a 8, más preferiblemente de 1 a 4, y todavía más preferiblemente de 1 ó 2

- 65 Los ejemplos específicos de los alcoholes alifáticos incluyen metanol (valor de SP 14,5), etanol (valor de SP 12,7), n-propanol (valor de SP 11,9), isopropanol (valor de SP 11,5), n-butanol (valor de SP 11,4), sec-butanol (valor de SP 10,8), terc-butanol (valor de SP 10,6), pentanol, hexanol (valor de SP 10,7), heptanol (valor de SP 10,6), y n-octanol

(valor de SP 10,3), y es preferible uno o más seleccionados del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol, isopropanol y n-butanol, es más preferible uno o más seleccionados del grupo que consiste en metanol y etanol, y es todavía más preferible metanol.

5 (Disolvente hidrocarbonado)

El disolvente orgánico usado en la presente invención comprende además un disolvente hidrocarbonado.

10 El disolvente hidrocarbonado es uno o más seleccionados del grupo que consiste en un disolvente hidrocarbonado aromático y un disolvente hidrocarbonado alifático, y es preferible un disolvente hidrocarbonado aromático.

15 El parámetro de solubilidad (también denominado valor de SP a continuación en el presente documento) del disolvente hidrocarbonado es preferiblemente menor de 9. El valor de límite inferior es preferiblemente de 7,0 o más, y más preferiblemente de 8,0 o más. Se cree que cuando el disolvente hidrocarbonado es un disolvente hidrocarbonado aromático, se disuelven favorablemente un nitrilo aromático e hidrógeno que son materiales de partida y la reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo de manera eficiente. Se cree que también debido al valor de SP de menos de 9, un nitrilo aromático y un hidrógeno que son materiales de partida se disuelven favorablemente y la reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo de manera eficiente.

20 Cuando el disolvente hidrocarbonado es un disolvente hidrocarbonado aromático, el número de átomos de carbono del disolvente hidrocarbonado aromático es preferiblemente de 7 a 12, más preferiblemente de 7 a 9, y todavía más preferiblemente de 8 a 9.

25 Los ejemplos específicos de los disolventes hidrocarbonados aromáticos incluyen compuestos hidrocarbonados aromáticos monocíclicos, tales como tolueno, etilbenceno, tres isómeros de xileno (o-xileno, m-xileno, p-xileno), mesitileno y pseudocumeno, y compuestos hidrocarbonados aromáticos policíclicos, tales como naftaleno y metilnaftaleno, siendo preferibles los compuestos hidrocarbonados aromáticos monocíclicos. Desde los puntos de vista de la disolución favorable del nitrilo aromático y el hidrógeno que son materiales de partida, y la fácil disponibilidad industrial, particularmente son más preferibles el xileno y el mesitileno, siendo el xileno (valor de SP 8,8) todavía más preferible, siendo el m-xileno y el p-xileno todavía mucho más preferibles, y siendo el m-xileno todavía mucho más preferible

(Composición de disolvente orgánico)

35 El disolvente orgánico en la presente invención se refiere al conjunto de compuestos líquidos (el conjunto de compuestos orgánicos líquidos) contenidos en la disolución en la reacción de hidrogenación, a excepción de un nitrilo aromático que es un material de partida y un aminometilo aromático que es un producto.

40 El disolvente orgánico usado en la presente invención puede consistir en el disolvente orgánico polar, tal como se describió anteriormente, pero es preferible usar adicionalmente un disolvente orgánico no polar que tiene un valor de SP de menor de 9. El disolvente orgánico no polar que tiene a valor de SP de menor de 9 no está limitado particularmente, pero es preferiblemente un disolvente hidrocarbonado.

45 Cuando el disolvente orgánico comprende un disolvente hidrocarbonado y un disolvente orgánico polar, la razón en masa del disolvente hidrocarbonado con respecto al disolvente orgánico polar (disolvente hidrocarbonado/disolvente orgánico polar) en el disolvente orgánico es preferiblemente de 60/40 a 99/1, más preferiblemente de 70/30 a 99/1, todavía más preferiblemente de 80/20 a 99/1, y todavía mucho más preferiblemente de 82/18 a 99/1. Mediante el uso del disolvente hidrocarbonado en una cantidad mayor que la del disolvente orgánico polar, disminuye la concentración del nitrilo disuelto en el disolvente hidrocarbonado, y apenas se forma una sustancia de alto punto de ebullición en el catalizador.

50 El contenido total del disolvente hidrocarbonado y el disolvente orgánico polar en el disolvente orgánico es preferiblemente del 90 al 100 % en masa, más preferiblemente del 95 al 100 % en masa y todavía más preferiblemente del 99 al 100 % en masa.

55 El contenido de agua en el disolvente orgánico es preferiblemente del 5 % en masa o menos, más preferiblemente de 2 % en masa o menos, y todavía más preferiblemente del 1 % en masa o menos. Se cree que al establecer el contenido de agua en el 5 % en masa o menos, puede inhibirse la reacción secundaria con el material de partida y puede mejorarse el rendimiento del producto. Es preferible que no contenga sustancialmente agua y el valor límite inferior puede ser del 0 % en masa.

60 Es preferible que el disolvente orgánico en la presente invención no contenga sustancialmente amoníaco líquido, y es más preferible que no contenga amoníaco líquido. Dado que no contiene amoníaco líquido, puede reducirse la carga de producción impuesta sobre la recuperación de amoníaco.

65 La diferencia en el valor de SP entre el disolvente hidrocarbonado y el disolvente orgánico polar en el disolvente

orgánico es preferiblemente de 0,5 o más, más preferiblemente de 1,0 o más, todavía más preferiblemente de 2,0 o más, y todavía mucho más preferiblemente de 4,0 o más. La diferencia es preferiblemente de 12 o menos, más preferiblemente de 10 o menos, todavía más preferiblemente de 8 o menos, y todavía mucho más preferiblemente de 6 o menos.

La combinación del disolvente hidrocarbonado y el disolvente orgánico polar en el disolvente orgánico es preferiblemente la de un compuesto hidrocarbonado aromático monocíclico y un alcohol, más preferiblemente la de xileno y un alcohol alifático que tiene 1 ó 2 átomos de carbono, y todavía más preferiblemente la de m-xileno y metanol.

(Compuesto de amonio cuaternario)

El método para producir un aminometilo aromático de la presente invención usa, como compuestos alcalinos, un compuesto de amonio cuaternario, y al menos un hidróxido metálico seleccionado del grupo que consiste en un hidróxido de metal alcalino y un hidróxido de metal alcalinotérreo.

Mediante el uso del compuesto de amonio cuaternario y el hidróxido metálico al mismo tiempo, puede obtenerse un aminometilo aromático con un alto rendimiento y también puede suprimirse la formación de impurezas. No está clara la razón por la que puede obtenerse un aminometilo aromático con un alto rendimiento y también puede suprimirse la formación de impurezas tal como acaba de describirse, pero se cree que es por lo siguiente.

El compuesto de amonio cuaternario no provoca la corrosión de un recipiente de reacción y similares, el deterioro del catalizador, etc., y es un compuesto que es esencial para obtener de manera estable un aminometilo aromático con un alto rendimiento, pero reacciona con un aminometilo aromático durante la destilación y forma impurezas. Se cree que el uso de un metal alcalino o similar en combinación contribuye a la reducción de impurezas, ya que el hidróxido de un metal alcalino o el hidróxido de un metal alcalinotérreo inhibe la reacción de formación de impurezas. Además, se cree que el rendimiento mejora mientras que las propiedades del metal alcalino o del metal alcalinotérreo que provocan el deterioro del catalizador se reducen, ya que la sal de amonio cuaternario actúa preferiblemente sobre el catalizador en la reacción.

Los ejemplos de compuestos de amonio cuaternario usados en la presente invención incluyen un hidróxido de tetraalquilamonio y una sal de tetraalquilamonio de ácido orgánico, y es preferible usar uno o más seleccionados del grupo que consiste en estos, y entre estos, es más preferible un hidróxido de tetraalquilamonio.

Los ejemplos de hidróxidos de tetraalquilamonio incluyen hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio e hidróxido de tetrabutilamonio, y son preferibles el hidróxido de tetrametilamonio y el hidróxido de tetraetilamonio, y desde el punto de vista de la supresión de impurezas, es más preferible el hidróxido de tetraetilamonio.

Los ejemplos de sales de tetraalquilamonio de ácido orgánico incluyen un fenóxido de tetraalquilamonio, una sal de tetraalquilamonio de ácido graso y un tetrafenilborato de tetraalquilamonio.

La sal de tetraalquilamonio de ácido graso es, por ejemplo, acetato de tetrametilamonio.

La cantidad del compuesto de amonio cuaternario es preferiblemente de 0,1 a 10 mmol, más preferiblemente de 0,2 a 5 mmol, y todavía más preferiblemente de 0,5 a 1 mmol, basado en 1 g del catalizador de hidrogenación. La cantidad del mismo es preferiblemente del 1 al 20 % en masa, más preferiblemente del 3 al 10 % en masa, y todavía más preferiblemente del 5 al 10 % en masa, basado en el catalizador de hidrogenación. Mediante el uso del compuesto de amonio cuaternario en la cantidad anterior, el catalizador no se deteriora, se mantiene la velocidad de reacción, y puede obtenerse un aminometilo aromático deseado con un alto rendimiento. Cuando la cantidad del compuesto de amonio cuaternario es del 20 % en masa o menos basado en el catalizador de hidrogenación, la cantidad de agua introducida puede suprimirse aunque el compuesto de amonio cuaternario se use como disolución acuosa.

(Hidróxido metálico)

El hidróxido metálico usado en la presente invención es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un hidróxido de metal alcalino y un hidróxido de metal alcalinotérreo, y en particular, es preferible un hidróxido de metal alcalino.

Como hidróxido de metal alcalino, es preferible uno o más seleccionados del grupo que consiste en hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, y entre estos, es más preferible el hidróxido de sodio.

Como hidróxido de metal alcalinotérreo, es preferible uno o más seleccionados del grupo que consiste en hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio, y entre estos, es más preferible el hidróxido de calcio.

Es decir, como hidróxido metálico, es preferible uno o más seleccionados del grupo que consiste en hidróxido de

sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio, y entre estos, es más preferible uno o más seleccionados del grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio, todavía es más preferible uno o más seleccionados del grupo que consiste en hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, y todavía es mucho más preferible el hidróxido de sodio.

La cantidad del hidróxido metálico es preferiblemente de 0,1 a 10 mmol, más preferiblemente de 0,2 a 5 mmol, y todavía más preferiblemente de 0,5 a 1 mmol, basado en 1 g del catalizador de hidrogenación. Además, la cantidad del mismo es preferiblemente del 1 al 20 % en masa, más preferiblemente del 3 al 10 % en masa, y todavía más preferiblemente del 5 al 10 % en masa, basado en el catalizador de hidrogenación. Se cree que mediante el uso del hidróxido metálico en la cantidad anterior, también se suprimen las impurezas, se mantiene la velocidad de reacción, y puede obtenerse un aminometilo aromático deseado con un alto rendimiento. Además, cuando la cantidad del hidróxido metálico es del 20 % en masa o menos basado en el catalizador de hidrogenación, la cantidad de agua introducida puede suprimirse aunque el hidróxido metálico se use como disolución acuosa.

La razón molar del compuesto de amonio cuaternario con respecto al hidróxido metálico (compuesto de amonio cuaternario/hidróxido metálico) es preferiblemente de 70/30 a 20/80, más preferiblemente de 60/40 a 30/70, todavía más preferiblemente de 50/50 a 35/65, y todavía mucho más preferiblemente de 45/55 a 40/60. Cuando la razón molar está en este intervalo, el aminometilo aromático puede obtenerse con un alto rendimiento, y además, la tasa de deterioro del catalizador es baja, es posible el uso repetido del catalizador, y pueden reducirse suficientemente las impurezas, de modo que es preferible tal intervalo.

(Catalizador de hidrogenación)

El catalizador de hidrogenación usado en el método de producción de la presente invención no está restringido, siempre que sea un catalizador usado para la hidrogenación de un compuesto orgánico, pero es preferible un catalizador metálico. Los ejemplos de metales contenido en el catalizador metálico incluyen cobalto, níquel, paladio y platino, y es preferible uno o más seleccionados del grupo que consiste en cobalto y níquel, y es más preferible cobalto. Es decir, es preferible un catalizador metálico que contiene uno o más seleccionados del grupo que consiste en cobalto, níquel, paladio y platino, es más preferible un catalizador metálico que contiene uno o más seleccionados del grupo que consiste en níquel y cobalto, y es todavía más preferible un catalizador metálico que contiene cobalto. Mediante el uso de un catalizador de cobalto, se inhibe la formación de una sustancia de alto punto de ebullición en el catalizador, puede potenciarse el rendimiento, y además, también puede reducirse el deterioro del catalizador.

Los ejemplos de los catalizadores metálicos que contienen uno o más seleccionados del grupo que consiste en níquel y cobalto incluyen un catalizador soportado en metal y un catalizador metálico de esponja, y es preferible un catalizador metálico de esponja.

Los ejemplos de los catalizadores soportados en metal incluyen catalizadores en los que uno o más seleccionados del grupo que consiste en níquel y cobalto están soportados en Al_2O_3 , SiO_2 , tierra de diatomeas, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, o ZrO_2 mediante un método de precipitación.

Los ejemplos de los catalizadores metálicos de esponja incluyen catalizadores formados mediante la elución de parte de los componentes de una aleación de dos o más componentes (níquel, cobalto, aluminio, hierro, cobre, etc.) utilizando un ácido o un álcali, y son preferibles un catalizador de cobalto de esponja y un catalizador de níquel de esponja, y es más preferible un catalizador de cobalto de esponja. Los catalizadores anteriores pueden utilizarse individualmente o en combinación de dos o más.

La cantidad del catalizador es preferiblemente de 0,1 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 1 a 50 partes en masa, y todavía más preferiblemente de 10 a 20 partes en masa, basado en 100 partes en masa del nitrilo aromático. Mediante el uso del catalizador en la cantidad anterior, puede potenciarse el rendimiento del aminometilo aromático resultante.

(Nitrilo aromático)

El nitrilo aromático usado como material de partida en el método de producción de la presente invención es uno en el que un grupo nitrilo está unido a un anillo aromático (anillo de benceno), y el número de grupos nitrilo es preferiblemente de 1 ó 2, y más preferiblemente 2.

Al anillo aromático pueden unírseles otros sustituyentes

Los ejemplos específicos de nitrilos aromáticos incluyen benzonitrilo y dicianobenceno, y se utiliza preferiblemente dicianobenceno.

El dicianobenceno tiene tres isómeros: ftalónitrilo (1,2-dicianobenceno), isoftalónitrilo (1,3-dicianobenceno) y tereftalónitrilo (1,4-dicianobenceno), y los preferibles son el isoftalónitrilo y el tereftalónitrilo, y el más preferible es el

tereftalonitrilo.

La concentración del nitrilo aromático en la disolución de reacción en la reacción de hidrogenación es preferiblemente del 2 al 30 % en masa, más preferiblemente del 5 al 25 % en masa y todavía más preferiblemente del 7 al 20 % en masa. En la disolución de reacción, no está contenido ningún catalizador. En la disolución de reacción, están contenidos un material de partida, un disolvente orgánico, un componente líquido distinto del disolvente orgánico, tal como agua, un compuesto de amonio cuaternario, y un hidróxido metálico. La concentración del nitrilo aromático durante la reacción de hidrogenación puede calcularse como una concentración basada en el total de las masas de los componentes para constituir una disolución homogénea cuando los componentes se mezclan en el método para producir un aminometilo aromático descrito a continuación. Dicho de otro modo, la concentración del nitrilo aromático durante la reacción de hidrogenación puede calcularse como una concentración basada en el total de las masas del nitrilo aromático, que es un material de partida, el disolvente orgánico usado para la reacción de hidrogenación, el componente líquido distinto del disolvente orgánico, tal como agua, el compuesto de amonio cuaternario, y el hidróxido metálico en la mezcla de ellos.

(Aminometilo aromático)

El aminometilo aromático obtenido mediante el método de producción de la presente invención es uno en el que el grupo aminometilo está unido a un anillo aromático (anillo de benceno), y el número de grupos aminometilo es preferiblemente de 1 ó 2, y más preferiblemente 2.

Al anillo aromático, pueden unirse otros sustituyentes.

Los ejemplos específicos de aminometilos aromáticos incluyen bencilamina y xilendiamina, siendo preferible la xilendiamina.

La xilendiamina tiene tres isómeros: orto-xilendiamina, meta-xilendiamina y para-xilendiamina, siendo preferibles la meta-xilendiamina y la para-xilendiamina, siendo más preferible la para-xilendiamina.

Estos isómeros de la xilendiamina pueden obtenerse cada uno mediante el método de producción de la presente invención usando el dicianobenceno correspondiente como material de partida.

(Método para producir aminometilo aromático)

El método para producir un aminometilo aromático de la presente invención comprende hidrogenar un nitrilo aromático en un disolvente orgánico que comprende un disolvente orgánico polar que tiene un parámetro de solubilidad (valor de SP) de 9 o más en presencia de un compuesto de amonio cuaternario, al menos un hidróxido metálico seleccionado del grupo que consiste en un hidróxido de metal alcalino y un hidróxido de metal alcalinotérreo, y un catalizador de hidrogenación.

En el presente método de producción, el orden de mezcla de un material de partida, etc. no está limitado particularmente, pero es preferible introducir el disolvente orgánico, el compuesto de amonio cuaternario, el hidróxido metálico y el catalizador de hidrogenación y luego introducir hidrógeno en un recipiente a presión.

Con el fin de que no se introduzca en el catalizador de hidrogenación un gas distinto de hidrógeno, tal como aire, o agua, el catalizador de hidrogenación se añade preferiblemente como una suspensión del catalizador sumergiendo el catalizador en agua y luego reemplazando el agua con el disolvente orgánico.

Para la reacción en el presente método de producción, también puede llevarse a cabo tanto un procedimiento discontinuo como un procedimiento continuo, pero es preferible un procedimiento discontinuo.

En la presente invención, como hidrógeno que es un material de partida usado en la hidrogenación, no es necesario usar particularmente uno que se haya purificado, y puede ser uno de calidad industrial. La presión de hidrógeno en la reacción es preferiblemente de 2,0 a 20,0 MPa, más preferiblemente de 3,0 a 15,0 MPa, y todavía más preferiblemente de 5,0 a 10,0 MPa. Cuando la presión de hidrógeno está en el intervalo anterior, el rendimiento de un producto es suficiente, se hace innecesario un recipiente a presión con alta presión, y puede reducirse el coste, de modo que es preferible la presión de hidrógeno anterior.

La temperatura de reacción es preferiblemente de 20 a 150 °C, más preferiblemente de 50 a 130 °C, y todavía más preferiblemente de 60 a 120 °C. Cuando la temperatura de reacción está en este intervalo, la razón de conversión del nitrilo aromático que es un material de partida es buena, y se inhibe la formación de un producto secundario, de modo que se potencia el rendimiento.

El tiempo de reacción varía dependiendo de la temperatura de reacción, la presión de hidrógeno, etc., pero en las condiciones anteriores, el tiempo de reacción se establece habitualmente a de 0,1 a 100 horas, y preferiblemente de 0,5 a 10 horas.

5 El aminometilo aromático resultante puede recuperarse usando un método conocido. Por ejemplo, el aminometilo aromático se recupera preferiblemente separando un componente gaseoso y un componente líquido de una mezcla de reacción en el momento de finalización de la reacción, filtrando un componente sólido tal como un catalizador y luego destilando el componente líquido. También es preferible destilar adicionalmente el aminometilo aromático resultante para potenciar la pureza.

Ejemplos

10 La presente invención se describirá específicamente basándose en los ejemplos que se muestran a continuación, pero la presente invención está limitada en modo alguno por estos ejemplos. En los siguientes ejemplos, se utilizó un cromatógrafo de gases para el análisis de la composición.

<Condiciones de análisis de la cromatografía de gases (CG)>

15 El análisis de cromatografía de gases se llevó a cabo en las siguientes condiciones.

Equipo usado: Cromatógrafo de gases Nexis GC-2030 (fabricado por Shimadzu Corporation)

20 Columna: DB-1 (longitud 30 m, diámetro interior 0,53 mm, grosor de película 1,5 µm)

Detector: FID (H₂ 30 ml/min, aire 300 ml/min)

Gas portador: He (flujo constante; velocidad lineal promedio 38 cm/s)

25 Razón de fraccionamiento: 28,1

Temperatura del puerto de inyección: 300 °C

30 Temperatura del detector: 300 °C

Cantidad de inyección: 1,0 µl

35 Temperatura del horno: La temperatura se elevó desde 50 °C hasta 150 °C a 5 °C/min, y después de que la temperatura alcanzó 150 °C, la temperatura se elevó hasta 280 °C a 10 °C/min y luego se mantuvo durante 7 minutos. Posteriormente, la temperatura se elevó hasta 300 °C a 10 °C/min y se mantuvo durante 5 minutos.

<Tasa de conversión y rendimiento>

40 Se calculó la razón de conversión de un material de partida (tereftalonitrilo) y el rendimiento de un producto (para-xilendiamina) a partir de las cantidades del material de partida y del producto en una mezcla de reacción después de la reacción de hidrogenación obtenida en cada uno de los ejemplos y el ejemplo comparativo, habiéndose medido las cantidades mediante un método convencional interno usando la cromatografía de gases. Con el fin de usar difenilmetano como patrón interno, se preparó previamente una curva de calibración utilizando una disolución de tereftalonitrilo y para-xilendiamina de concentraciones conocidas.

Se preparó una muestra a la que se habían añadido 0,5 g de difenilmetano a 5,0 g de una mezcla de reacción, la muestra se sometió a medición por cromatografía de gases en las condiciones mencionadas anteriormente y se determinaron la razón de conversión y el rendimiento mediante las siguientes ecuaciones.

50 Razón de conversión (% en mol) = $[1 - (\text{cantidad de tereftalonitrilo en la mezcla de reacción [mol]} / (\text{cantidad de tereftalonitrilo en la preparación [mol]}))] \times 100$

55 Rendimiento (% en mol) = $(\text{cantidad de para-xilendiamina en la mezcla de reacción [mol]} / (\text{cantidad de tereftalonitrilo en la preparación [mol]})) \times 100$

<Concentración de impurezas>

60 La concentración de impurezas se calculó a partir de la cantidad de impurezas basándose en la cantidad de producto después de la destilación obtenida en cada uno de los ejemplos y el ejemplo comparativo. El cálculo de la concentración de impurezas se llevó a cabo mediante un método de área simple usando cromatografía de gases.

65 El área de las impurezas se tomó como el total de las áreas de picos que tenían los mismos tiempos de retención que los de 1-(4-(aminometil)fenil)-N-etilmetanoamina y 1-(4-(aminometil)fenil)-N-etilmetanoamina que eran los componentes principales de las impurezas (área total de compuestos de N-alquilo), el área del producto se tomó como el área de todos los picos excepto un disolvente diluyente (área del producto), y la concentración de impurezas

se determinó mediante la siguiente ecuación.

Concentración de impureza (%) = (área total de compuestos de N-alquilo)/(área del producto) x 100

5 <Ejemplo 1>

(Preparación de suspensión de catalizador)

10 Las siguientes operaciones se llevaron a cabo usando un vaso de precipitados de 50 ml. En 30 ml de agua se introdujeron 5,90 g de un catalizador de cobalto Raney (catalizador de cobalto de esponja) (RANEY 2724, fabricado por W.R. Grace & Co.) y se dejaron reposar para que sedimentara el catalizador, seguido por la retirada del sobrenadante por decantación. A continuación, se añadieron 30 ml de metanol, se agitó durante 1 minuto y luego se retiró el sobrenadante de la misma manera que anteriormente. La sustitución anterior con metanol se llevó a cabo cinco veces, preparándose así una suspensión de metanol del catalizador.

15 (Reacción de hidrogenación)

20 En un recipiente de autoclave de 500 ml se introdujo la suspensión de metanol del catalizador (cantidad de catalizador 5,90 g) y se realizó el ajuste de tal manera que la masa total de metanol fue de 39,5 g. Posteriormente, se introdujeron 51,8 g de tereftalonitrilo, 197,3 g de m-xileno y 0,76 g de una disolución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio al 25 % (2,1 mmol, 0,19 g, como hidróxido de tetrametilamonio, 0,084 g de hidróxido de sodio (2,1 mmol)).

25 La purga de nitrógeno del reactor se llevó a cabo mediante un método que incluía presurizar el reactor hasta 0,5 MPa con nitrógeno y devolver la presión a la presión atmosférica. Esta purga de nitrógeno se llevó a cabo tres veces en total, y luego, utilizando hidrógeno, la purga de hidrógeno se llevó a cabo tres veces en total de la misma manera que la anterior.

30 La presión de hidrógeno se estableció en 8,0 MPa y la temperatura se elevó hasta 100 °C mientras se agitaba a 1200 rpm, y la reacción se llevó a cabo en las condiciones de 100 °C mientras se alimentaba hidrógeno para mantener la presión a 8,0 MPa. Cuando ya no se consumía hidrógeno, la reacción se completó. Una vez completada la reacción, la mezcla de reacción se enfrió hasta 50 °C y luego se sometió a filtración a presión a una presión de 0,4 MPa para filtrar el catalizador, obteniendo así una mezcla de reacción que contenía para-xilendiamina que era un producto de reacción. La misma reacción de hidrogenación se llevó a cabo dos veces más y las mezclas de reacción de las reacciones tres veces se mezclaron y juntaron, obteniendo de este modo una mezcla de reacción que iba a usarse para la destilación y la medición/cálculo de una razón de conversión y un rendimiento. Utilizando la mezcla de reacción, se determinaron la razón de conversión y el rendimiento mencionados anteriormente.

40 (Destilación)

Usando una columna de destilación de tipo camisa de vidrio (número de platos de destilación: 10 platos), se llevó a cabo la rectificación de para-xilendiamina. Se cargó un matraz de tres bocas con la mezcla de reacción. La destilación se llevó a cabo dividiéndola en cuatro etapas que se muestran a continuación (1) a (4). Utilizando un producto obtenido después de la destilación, se determinó la concentración de impurezas.

45 (1) Presión: 101 kPa (760 torr), razón de reflujo: 5, temperatura inferior: 74 °C —> 149 °C, temperatura superior: temperatura de inicio 64 °C; cuando la temperatura superior alcanzó 139 °C, se completó la destilación.

50 (2) Presión: 40 kPa (300 torr), razón de reflujo: 1, temperatura inferior: temperatura de inicio 115 °C, temperatura superior: 108 °C; cuando la temperatura inferior alcanzó 170 °C, se completó la destilación.

(3) Presión: 1,33 kPa (10 torr), razón de reflujo: 15, temperatura inferior: 123 °C — 142 °C, temperatura superior: 139 °C; cuando se destiló el 10 % en masa de la mezcla de reacción inicial, se completó la destilación.

55 (4) Presión 1-33 kPa (10 torr), razón de reflujo: 1, temperatura inferior: temperatura de inicio 142 °C, temperatura superior: 139 °C; cuando la temperatura inferior alcanzó 155 °C, se completó la destilación.

<Ejemplo 2>

60 Se obtuvo una mezcla de reacción llevando a cabo las mismas operaciones que en el ejemplo 1 para realizar reacciones de hidrogenación tres veces, excepto que se utilizaron 0,67 g de una disolución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio al 35% (1,6 mmol, 0,19 g en lo que se refiere al hidróxido de tetraetilamonio) en lugar de la disolución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio al 25%, y la cantidad de hidróxido de sodio se cambió a 0,096 g (2,4 mmol). Usando la mezcla de reacción, se determinaron la razón de conversión y el rendimiento mencionados anteriormente.

65 Además, utilizando la mezcla de reacción, se llevó a cabo la destilación mediante las mismas operaciones que en el ejemplo 1, obteniéndose de ese modo un producto. Utilizando el producto obtenido después de la destilación, se

determinó la concentración de impurezas mencionada anteriormente.

<Ejemplo comparativo 1>

- 5 Se obtuvo una mezcla de reacción llevando a cabo las mismas operaciones que en el ejemplo 1 para realizar reacciones de hidrogenación tres veces, excepto que no se utilizó hidróxido de sodio. Usando la mezcla de reacción, se determinaron la razón de conversión y el rendimiento mencionados anteriormente. Además, utilizando la mezcla de reacción, se llevó a cabo la destilación mediante las mismas operaciones que en el ejemplo 1, obteniéndose de este modo un producto. Utilizando el producto obtenido después de la destilación se determinó la concentración de impurezas mencionada anteriormente.
- 10

Tabla 1

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1
Nitrilo aromático (material de partida)		Tereftalonitrilo	Tereftalonitrilo	Tereftalonitrilo
Compuesto de amonio cuaternario		Hidróxido de tetrametilamonio	Hidróxido de tetraetilamonio	Hidróxido de tetrametilamonio
Cantidad añadida (mmol)		2,1	1,6	2,1
Hidróxido de metal alcalino		Hidróxido de sodio	Hidróxido de sodio	-
Cantidad añadida (mmol)		2,1	2,4	-
Disolvente orgánico	Disolvente orgánico polar	Metanol	Metanol	Metanol
	Disolvente hidrocarbonado	m-Xileno	m-Xileno	m-Xileno
Catalizador de hidrogenación		Cobalto Raney	Cobalto Raney	Cobalto Raney
Aminometilo aromático (producto)		Para-xilendiamina	Para-xilendiamina	Para-xilendiamina
Evaluación de la mezcla de reacción	Razón de conversión (% en mol)	100	100	100
	Rendimiento (% en mol)	92,6	94,8	94,7
Evaluación del producto	Concentración de impureza (%)	0,10	0,01	0,17

- 15 A partir de los resultados de la tabla 1, se ha descubierto que cuando se usa el método de producción de los ejemplos, puede obtenerse para-xilendiamina con un alto rendimiento y, además, la concentración de impurezas en el producto también es baja y también puede suprimirse la formación de impurezas.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un aminometilo aromático, que comprende hidrogenar un nitrilo aromático en un disolvente orgánico que comprende un disolvente orgánico polar que tiene un parámetro de solubilidad (valor de SP) de 9 o más en presencia de un compuesto de amonio cuaternario, al menos un hidróxido metálico seleccionado del grupo que consiste en un hidróxido de metal alcalino y un hidróxido de metal alcalinotérreo, y un catalizador de hidrogenación,
 en el que el disolvente orgánico comprende además un disolvente hidrocarbonado, y en el que el valor de SP es un valor determinado por la siguiente ecuación de parámetro de solubilidad de Hildebrand:

$$\text{parámetro de solubilidad (valor de SP)} = (\Delta H_A^V - RT)^{0,5} / V_A^{0,5}$$
 en la que
 ΔH_A^V : entalpía de vaporización del disolvente orgánico polar
 R: constante de los gases
 T: temperatura, y
 V_A : volumen molar del líquido A.
2. Método para producir un aminometilo aromático según la reivindicación 1, en el que el compuesto de amonio cuaternario es uno o más seleccionados del grupo que consiste en un hidróxido de tetraalquilamonio y una sal de tetraalquilamonio de ácido orgánico.
3. Método para producir un aminometilo aromático según la reivindicación 1 ó 2, en el que el hidróxido metálico es uno o más seleccionados del grupo que consiste en hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.
4. Método para producir un aminometilo aromático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la razón en masa del disolvente hidrocarbonado con respecto al disolvente orgánico polar (disolvente hidrocarbonado/disolvente orgánico polar) en el disolvente orgánico es de 60/40 a 99/1.
5. Método para producir un aminometilo aromático según las reivindicaciones 1 a 4, en el que la cantidad total del disolvente hidrocarbonado y el disolvente orgánico polar en el disolvente orgánico es del 90 al 100 % en masa.
6. Método para producir un aminometilo aromático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el catalizador de hidrogenación es un catalizador metálico que comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en níquel y cobalto.
7. Método para producir un aminometilo aromático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la cantidad del compuesto de amonio cuaternario es del 1 al 20 % en masa basado en el catalizador de hidrogenación.
8. Método para producir un aminometilo aromático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la cantidad del hidróxido metálico es del 1 al 20 % en masa basado en el catalizador de hidrogenación.
9. Método para producir un aminometilo aromático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la razón molar del compuesto de amonio cuaternario con respecto al hidróxido metálico (compuesto de amonio cuaternario/hidróxido metálico) es de 70/30 a 20/80.
10. Método para producir un aminometilo aromático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el disolvente hidrocarbonado es un disolvente hidrocarbonado aromático.
11. Método para producir un aminometilo aromático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el disolvente orgánico polar es un alcohol.
12. Método para producir un aminometilo aromático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el disolvente orgánico no comprende amoniaco líquido.
13. Método para producir un aminometilo aromático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el contenido de agua en el disolvente orgánico es del 5 % en masa o menos.
14. Método para producir un aminometilo aromático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el

que el nitrilo aromático es dicianobenceno.

5

15. Método para producir un aminometilo aromático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el nitrilo aromático es tereftalonitrilo.
16. Método para producir un aminometilo aromático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el aminometilo aromático es xilendiamina.