

---

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8103758**

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤4 **Werkwijze voor het selectief bereiden van polyalkyleenpolyamines.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>: C07C 87/20, C07C 85/06.
- ⑦1 Aanvrager: Texaco Development Corporation te White Plains, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. F.X. Noz c.s.  
Algemeen Octrooibureau  
Boschdijk 155  
5612 HB Eindhoven.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8103758.
- ②2 Ingediend 11 augustus 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 28 augustus 1980.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 182206 .
- ⑥2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 16 maart 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: Werkwijze voor het selectief bereiden van polyalkyleenpolyamines.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het selectief bereiden van een in hoofdzaak niet cyclisch polyalkyleenpolyamine. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een katalytisch procédé in de vloeistoffase voor het bereiden van het in hoofdzaak niet-cyclische poly(n-alkyleenamines) met een laag heterocyclisch aminegehalte.

Tot nu toe zijn polyalkyleenpolyamineverbindingen met name polyethyleenpolyamineverbindingen zoals diethyleentriamine, triethyleentetra-amine en de hogere homologen evenals de hiermee samenhangende koolstof-gesubstitueerde homologen bereid door een reactie te bewerkstelligen tussen een alkylhalide zoals ethyleendichloride met een amineverbinding zoals ammoniak, ethyleendiamine en dergelijke bij verhoogde temperatuur en druk. In het algemeen zijn relatief hoge opbrengsten aan in hoofdzaak niet cyclische polyethyleenpolyamineverbindingen verkregen samen met verschillende hoeveelheden aan heterocyclische amines zoals piperazineverbindingen. Deze werkwijzen worden in het algemeen toegepast in de industrie doch hebben een aantal belangrijke nadelen.

Nadelen die samenhangen met deze bekende werkwijzen zijn dat een grote hoeveelheid energie is vereist om de produkten te bereiden en er is een dure bewerking noodzakelijk om de scheiding te bewerkstelligen. Het verkregen hydrohalidezout van ammoniak en de polyamines moeten een neutralisatie met loog ondergaan om de vrije polyamines te verkrijgen. Het scheiden van de gewenste vrije polyamines is moeilijk en het afvoeren van de verontreinigde bijprodukten zoals de alkalimetaalhalidezouten is duur. Bovendien hebben de geproduceerde produkten een ongewenste kleur, waardoor het gebruik van deze stoffen bij toepassingen met een kleurkritische beperking moeilijk is.

Er zijn verschillende werkwijzen voorgesteld voor het direkt bereiden van in hoofdzaak niet-cyclische polyethyleenpolyamines door een condensatiereactie van een aminoalkanolverbinding en een alkyleerbaar amine, waarbij geen neutralisatie vereist is van het reactieprodukt ter verkrijging van de gewenste zoutvrije polyamines. Zo is in het Amerikaanse octrooischrift 3.714.259 een katalytische werkwijze beschreven voor de bereiding van lagere polyethyleenpolyamines zoals diethyleentriamine, waarbij een ethyleenamineverbinding en een ethanolamineverbinding met elkaar in reactie worden gebracht in aanwezigheid van waterstof en

8103758

een hydrogeneringskatalysator bestaande uit oxyden van nikkel, koper, chroom en dergelijke in de vloeistoffase bij een temperatuur van 140-170 °C. Deze werkwijze geeft slechts lagere polyethyleenpolyamines. Verder is bij deze reactie een lange reactietijd vereist om een redelijke conversie te bewerkstelligen. Wanneer de werkwijze echter kan worden uitgevoerd onder omstandigheden die een hoge conversiegraad bewerkstelligen wordt de selectiviteit benadeeld door de gelijktijdige produktie van bijprodukten zoals piperazine en piperazineverbindingen. Het verkregen amineprodukt bevat ook een aanzienlijk hydroxylgehalte, hetgeen als een verder nadeel wordt beschouwd.

Een andere werkwijze van dit type is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.121.115. Hierin zijn bepaalde fosforverbindingen aangegeven die effectief zijn als katalysator voor het bevorderen van de condensatiereactie tussen diverse soorten amines en in het algemeen amino-alkanolverbindingen. De reactieomstandigheden zijn relatief mild bij deze werkwijze die meer specifiek een aminoalkylering omvat waarbij bepaalde amines met aan het amino vervangbare waterstof, met name aromatische primaire en secundaire amines met een N-tertiaire amino-alkanol. De reagerende stoffen worden verwarmd tot een temperatuur van 150-250 °C in de vloeistoffase onder het continu verwijderen van water in aanwezigheid van een fosforzure verbinding. De beschreven werkwijze vereist in het algemeen een lange reactietijd. Ook is deze beperkt tot het gebruik van N-tertiaire aminoalkanol.

Een sterk verbeterde werkwijze van dit type is beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4.036.881 en 4.044.053. Daarbij zijn polyalkyleenpolyamineverbindingen toegepast die zijn verkregen onder gebruikmaking van fosforhoudende katalysatoren. Door het toepassen van deze werkwijzen worden gemengde produkten verkregen met een hogere niet-cyclische concentratie aan produkt dan mogelijk was met de tot nu toe bekende werkwijzen.

Het zou echter een verder voordeel zijn om een werkwijze te verkrijgen voor het bereiden van polyalkyleenpolyamines waarbij de verkregen amines zelfs een hogere concentratie aan niet-cyclische verbinding bevatten dan mogelijk was bij de bekende werkwijzen die hierboven zijn vermeld. Een dergelijk voordeel samen met de mogelijkheid om de werkwijze bij relatief hoge temperatuur uit te voeren zou een aanzienlijk voordeel betekenen ten opzichte van de bekende werkwijzen.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt hierdoor gekenmerkt, dat

8103758

een alkyleenamineverbinding met twee primaire aminogroepen in reactie wordt gebracht met een alkanolamineverbinding met een primaire aminogroep en een primaire of secundaire hydroxylgroep in aanwezigheid van een kation-uitwisselhars met actieve fosforplaatsen, als katalysator, bij  
5 een temperatuur van 250-400 °C onder een druk die voldoende is om het mengsel nagenoeg in de vloeibare fase te houden, waarna het polyalkyleen-polyamine wordt gewonnen uit het verkregen reactiemengsel.

Bij de gedane onderzoeken is gebleken dat een verbeterd katalytisch procédé waarbij in hoofdzaak niet-cyclische polyalkyleenpoly-  
10 amines en bij voorkeur poly(n-alkyleenpolyamines) kunnen worden bereid door de condensatie van een alkanolamineverbinding met een alkyleenamine-verbinding bij een tamelijk korte reactietijd. Deze verbeterde werkwijze geeft een conversiesnelheid aan reactanten en een selectiviteit die vergelijkbaar of hoger is dan bereikbaar met een conventioneel procédé,  
15 waarbij de neutralisatie is vereist met alkalische stoffen zoals boven beschreven. Een voordeel van de onderhavige werkwijze is de mogelijkheid om produkten te verkrijgen met een hogere concentratie aan niet-cyclische produkten dan tot nu toe kon worden bewerkstelligd. Verrassenderwijs is gevonden dat de condensatiereactie kan worden uitgevoerd onder tamelijk  
20 stringente procesomstandigheden zoals een temperatuur boven ongeveer 250 °C in de vloeistoffase zonder dat een ontleding plaatsheeft van de aanwezige katalysator of de aanwezige produkten.

In zijn algemeenheid wordt volgens de onderhavige werkwijze een bereiding bewerkstelligd van in hoofdzaak niet-cyclische polyalkyleenpoly-  
25 amines die selectief worden bereid, welke bereiding direct plaatsheeft op basis van een alkyleenamineverbinding en een alkanolamine door het toepassen van een werkwijze waarbij de alkyleenamineverbinding in contact wordt gebracht met het alkanolamine in aanwezigheid van een kation uitwisselhars dat actieve fosforplaatsen heeft, en werkt als katalysator, bij een tempe-  
30 ratuur van ongeveer 250 °C tot ongeveer 400 °C onder een druk die voldoende is om het mengsel nagenoeg volledig in de vloeistoffase te houden. De aldus bereide polyalkyleenpolyamines worden dan gewonnen uit het verkregen reactiemengsel.

Volgens een uitvoeringsvorm wordt een n-alkyleendiamine of een  
35 hoge homoloog hiervan met twee primaire eindstandige aminogroepen in reactie gebracht met het corresponderende n-alkanolamine met een enkelvoudige primaire hydroxylgroep en een eindstandige primaire aminogroep ter verkrijging van hogere homologen van de n-alkyleenpolyaminereactant.

8103758

Volgens een verdere bij voorkeur uitgevoerde werkwijze wordt ethyleendiamine in contact gebracht met monoëthanolamine ter verkrijging van in hoofdzaak niet-cyclische polyethyleenpolyamine zoals diethyleentriamine, triethyleentetra-amine, tetraethyleenpentamine en dergelijke.

5 De onderhavige werkwijze is een verbeterd procédé voor het bereiden van in hoofdzaak niet-cyclische polyalkyleenpolyamines en bij voorkeur lineaire polyethyleenpolyamines zoals diethyleentriamine en hogere homologen. De werkwijze volgens de uitvinding heeft betrekking op een procédé waarbij een alkyleenamine met primaire aminogroepen, en bij voorkeur met  
10 een onvertakte alkyleeneenheid zoals ethyleendiamine in reactie wordt gebracht met een alkanolamine met een primaire of secundaire hydroxylgroep en een primair amine en bij voorkeur met een onvertakte alkyleeneenheid in aanwezigheid van een fosforhoudende kationwisselaar. De reactie wordt bewerkstelligd bij een temperatuur tussen ongeveer 250 en 400 °C  
15 onder een druk die voldoende is om het reactiemengsel in hoofdzaak in vloeibare fase te houden.

Een bij voorkeur toe te passen druk is gelegen tussen 35 en 350 ato, meer in het bijzonder tussen 70 en 210 ato. Een bij voorkeur toegepaste temperatuur ligt bij 295 - 350 °C. Bij voorkeur worden de alkanolamine-  
20 verbinding en de alkyleenamineverbinding met elkaar in reactie gebracht in een molaire verhouding van ongeveer 2:1 tot ongeveer 1:5.

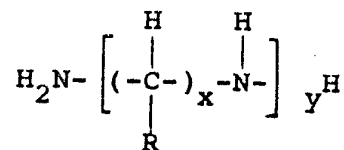
De in hoofdzaak niet-cyclische polyethyleenpolyamines, die zijn bereid, worden direct gewonnen uit het reactiemengsel door een conventionele destillatie waarbij een hoge opbrengst wordt verkregen aan gewenst produkt  
25 zonder dat een verdere neutralisatie noodzakelijk is door het toevoegen van alkalische stoffen. Met de onderhavige werkwijze wordt een goede conversie bewerkstelligd bij een relatief korte reactietijd, gewoonlijk gelegen tussen ongeveer 30 minuten en 5 uren. Verrassenderwijs is de vorming van cyclische produkten zoals piperazineverbindingen en overmatig  
30 vertakte bijprodukten naar verhouding gelijk of lager dan de hoeveelheid die normaal wordt verkregen bij een conventioneel procédé ter bereiding van polyethyleenpolyamines waarbij een neutralisatiebewerking is vereist.

In het algemeen kunnen de polyalkyleenpolyamines die worden verkregen volgens de onderhavige werkwijze worden weergegeven door formule

35

-FORMULE-

8103758



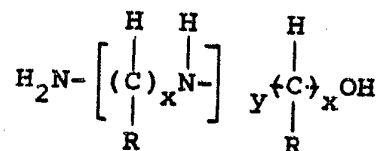
5

waarbij R is waterstof of een lagere alkyldradicaal, x is een getal van 2 tot ongeveer 6 en y is een getal van 2 tot ongeveer 6. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn dipropyleentriamine, tributyleentetramine, di-2-methylethyltriamine, tri-2-ethylethyleentetramine en dergelijke. Deze opsomming moet worden beschouwd als een lijst van voorbeelden en moet niet als beperkend worden opgevat omdat ook andere polyalkyleenpolyamineverbindingen kunnen worden verkregen.

Het bij voorkeur verkregen polyalkyleenpolyamine is een polyethyleenpolyamine met de bovenvermelde formule waarbij R is waterstof, x is 2 en y is een getal van 2 tot ongeveer 5. Voorbeelden van een dergelijke verbinding zijn diethyleentriamine, triethyleentetramine en tetraethyleenpentamine.

De alkanolverbindingen die in het algemeen kunnen worden toegepast volgens de uitvinding komen overeen met formule:

20



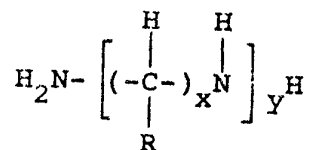
25

waarbij R is waterstof of een lager alkyldradicaal, x is een getal van 2 tot ongeveer 6 en y is een getal van 0 tot ongeveer 3. Het bij voorkeur toegepaste alkanolamine is ethanolamine met de bovenvermelde formule waarbij R is waterstof, x is 2 en y is 0-3. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn monoethanolamine en N-(2-aminoethyl)ethanolamine.

30

Het alkyleenamine dat kan worden toegepast bij de onderhavige werkwijze kan worden weergegeven door formule:

35



waarbij R is waterstof of een lage alkyldradicaal, x is een getal

8103758

van 2 tot ongeveer 6 en  $y$  is een getal van 1 tot 4. Het meest bij voorkeur toegepaste alkyleenamine is ethyleendiamine.

Elke kationwisselaar met actieve fosforplaatsen kan worden gebruikt als katalysator. Dergelijke fosforhoudende kationwisselaars zijn  
5 algemeen bekend en hoeven slechts weinig te worden toegelicht. De kationwisselaars geven uitwisselbare fosforhoudende ionen zoals fosfonzuur (phosphonous en phosphonic), fosforzuur en ortho-, meta- of pyrofosforzuur.

Meer in het bijzonder zijn de harsen geschikt als zwak zure  
10 kationwisselaars met één of meer fosforhoudende uitwisselbare ionen. De kationuitwisseling van dit type kan met name worden bewerkstelligd door copolymerisatie van divinylbenzeen met een comonomeer met de bovenvermelde fosforhoudende groepen. Volgens een andere synthese kunnen styreen-  
divinylcopolymeren worden bereid, onderworpen aan een chloormethylering  
15 en vervolgens worden de halomethylgroepen verder in reactie gebracht met fosforhoudende molekulen. Zo kunnen bijvoorbeeld fosfonzuren worden ingebracht in de verknoopte polymeren met halomethylgroepen door de reactie met een ester van fosforzuur. Voorbeelden van dergelijke harsen zijn vermeld in het Britse octrooischrift 726.925.

20 Duoliteharsen (merknaam) worden in de handel gebracht door Diamond Alkali Co. en zijn fosforhoudende harsen. Verdere voorbeelden hiervan zijn Duolite ES-62, Duolite ES-63 en Duolite ES-65, hetgeen respectievelijk harsen zijn van het type fosfonous, fosfonic en fosforzuur.

Volgens een in het bijzonder toegepaste uitvoeringsvorm worden  
25 monoethanolamine en ethyleendiamine in contact met elkaar gebracht en gemengd. Het mengsel wordt vervolgens verwarmd in aanwezigheid van een kationwisselaar als katalysator bij een temperatuur van ongeveer 250 tot ongeveer 350 °C en bij voorkeur bij een temperatuur van ongeveer 275-325 °C, onder een druk die voldoende is om het reactiemengsel in vloeibare fase te houden, hetgeen gewoonlijk plaatsheeft bij een druk van  
30 14 tot ongeveer 175 ato. De reactie wordt voortgezet bij een dergelijke temperatuur tot de gewenste mate van conversie is bereikt. Bij voorkeur wordt de reactie uitgevoerd onder zodanige omstandigheden met betrekking tot de tijd dat een voldoende conversie aan reactanten wordt bereikt van  
35 ongeveer 10% tot ongeveer 75%, hetgeen gewoonlijk plaatsheeft in een tijdsduur van ongeveer 30 minuten tot ongeveer 5 uren.

Ethyleendiamine en monomethanolamine worden toegepast in molaire verhoudingen van ongeveer 1:2 tot ongeveer 5:1. De bij voorkeur toegepaste

8103758

molaire verhouding is ongeveer 1:1 tot ongeveer 2:1.

In het algemeen kan de werkwijze volgens de uitvinding batchgewijs worden uitgevoerd of continu onder toepassing van algemeen bekende technieken voor het uitvoeren van een batch-procédé of een continu  
5 procédé en onder toepassing van hiervoor geschikte apparatuur. Wanneer de werkwijze continu wordt uitgevoerd verdient het de voorkeur om ruimtesnelheden toe te passen voor de reactanten van ongeveer 0,1 tot ongeveer 4 en bij voorkeur tussen 0,5 en 1,5 gram totale reactanten per milliliter reactorvolume per uur. De kationuitwisselharsen worden gewoonlijk toegepast  
10 in de vorm van een vast bed bij de batchgewijze werkwijze of als een continu reactórsysteem.

Het is van belang om de hoeveelheid reactiewater die aanwezig is bij het opwarmen van de reactanten en katalysator te regelen door het verwijderen hiervan wanneer het water wordt gevormd. Gewoonlijk verdient  
15 het de voorkeur om water in de reactiezone te houden en om het te verwijderen uit de reactiemassa tijdens de winning van de in hoofdzaak niet-cyclische polyalkyleenpolyamines.

De gewenste in hoofdzaak niet-cyclische polyalkyleenpolyamineverbindingen kunnen makkelijk worden gewonnen uit het reactiemengsel en  
20 katalysator volgens een bekende werkwijze zoals destillatie. Het reactieprodukt kan bijvoorbeeld direct worden gedestilleerd. Een dergelijke destillatie is algemeen bekend en zal niet nader worden beschreven.

De uitgangsstoffen zoals de lagere alkanolamines kunnen in situ worden bereid door een katalytische reactie van ammoniak met bij-  
25 voorbeeld het corresponderende alkyleendiol en/of epoxide. Zodoende kunnen de lagere alkyleenamines worden bereid uit ammoniak en het corresponderende alkanolamine. Zodoende geldt dat volgens de uitvinding polyalkyleenpolyamines kunnen worden bereid uit de basisstoffen van bijvoorbeeld een alkyleenoxyde en ammoniak. Hoewel een dergelijke werk-  
30 wijze mogelijk is verdient deze niet de voorkeur. Het verdient zodoende wel de voorkeur dat het gewenste alkanolamine en/of alkyleendiamine eerst wordt bereid, afgescheiden en toegevoerd ter bewerkstelling van de onderhavige werkwijze in de gewenste hoeveelheden volgens de uitvinding.

Een van de van belang zijnde voordelen volgens de uitvinding is  
35 het feit dat de lagere alkyleenpolyamines na afscheiding, bijvoorbeeld door fractionele destillatie, kunnen worden geretourneerd aan de reactiezone om een verdere reactie te ondergaan met de alkanolamines, zodat een hogere opbrengst aan gewenst produkt wordt verkregen. Voor een des-

8103758

kundige zal het duidelijk zijn dat een aantal mogelijkheden aanwezig zijn voor het selectief verkrijgen van het gewenste produktmengsel onder toepassing van de reactanten, reactieomstandigheden en recycleerbewerkingen.

5 De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende, niet beperkende voorbeelden. In de voorbeelden en tabellen zijn afkortingen gebruikt die hieronder nader zijn toegelicht. Deze afkortingen hebben betrekking op de volgende verbindingen:

MEA - monoethanolamine  
10 AEEA - N-(2-aminoethyl)ethanolamine  
HEP - N-(2-hydroxyethyl)piperazine

EDA - ethyleendiamine  
DETA - diethyleentriamine  
15 AEP - N-(2-aminoethyl)piperazine  
TETA - triethyleentetramine  
TEPA - tetraethyleenpentamine  
PEHA - pentaethyleenhexamine

20 TETA-isomeren:

NTEA - nitrilotrisethylamine  
TETA - triethyleentetramine  
DiaEP - diaminoethylpiperazine  
25 PEEDA - piperazinoethylethyleendiamine

TEPA-isomeren:

AETETA - 4-aminoethyltriethyleentetramine  
30 TEPA - tetraethyleenpentamine  
AEPEEDA - aminoethylpiperazinoethylethyleendiamine  
PEDETA - piperazinoethyldiethyleentriamine

Voorbeeld I

Een schudautoclaaf van 300 ml werd gevuld met 75 g ethyleendiamine,  
35 75 g monoethanolamine en 15 g kationwisselaar Duolite ES-473 (merkaanduiding). De autoclaaf werd verwarmd tot 300 °C en gedurende 5 uren en 30 minuten op deze temperatuur gehouden. De inhoud van de autoclaaf werd geanalyseerd en hierbij werden hogere polyamines gevonden. De hierbij ver-

**8103758**

kregen resultaten zijn weergegeven in tabel A.

Voorbeeld II

De werkwijze zoals beschreven in voorbeeld I werd herhaald behalve dat de autoclaaf werd verwarmd tot een temperatuur van 325 °C en gedurende een periode van 5 uren op deze temperatuur gehouden. De inhoud van de autoclaaf werd geanalyseerd en aanzienlijke hoeveelheden hogere polyamines werd bepaald. De hierbij verkregen resultaten zijn eveneens vermeld in tabel A.

10

TABEL A

	toevoer	voorbeeld I	voorbeeld II
lichte stoffen	--	2,1	3,3
water	--	16,5	31,6
15 EDA	52,9	31,6	7,7
MEA	46,6	27,4	2,6
Pip	0,5	2,7	8,4
DETA	--	11,9	0,6
AEP	--	5,3	12,3
20 andere stoffen	--	2,0	10,8
zware amines	--	0,5	22,7

Voorbeeld III

Duolite ES-473 (merkaanduiding) werd in een buisvormige reactor gedaan met een inhoud van 0,5 l met een oliemantel waarmee de temperatuur kon worden geregeld. Een uitgangsmengsel van EDA/MEA met een molaire verhouding van 2/1 werd continu over het hars geleid bij een temperatuur van de hete olie van 305 °C, een druk van 105 ato en een ruimtesnelheid aan vloeistof van 1 g/uur.ml katalysator. De MEA conversie bedroeg 56,9% en de EDA conversie 35,8%. Het niet-cyclische gehalte aan triethyleentetramineverbindingen was 96,8% en het niet-cyclische gehalte van tetraethyleenpentamineverbindingen bedroeg 95,9%.

Voorbeeld IV

De werkwijze zoals beschreven in voorbeeld III werd herhaald behalve dat de temperatuur van de verwarmde olie werd gehouden op 309 °C. De MEA conversie bedroeg 65,8% en de EDA conversie 36,9%. Het niet-cyclische gehalte aan triethyleentetramineverbindingen was 95,0% en het niet-cyclische gehalte aan tetraethyleenpentamine was 93,5%. In tabel B

8103758

zijn verdere gegevens vermeld van de produkten in de afgevoerde produktstroom op basis van een produktstroom die vrij is van lichte verbindingen en vrij is van water.

Voorbeeld V (ter vergelijking)

5 Ter vergelijking werd een aluminiumfosfaathoudende katalysator van het type zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.036.881 toegevoerd aan een continue reactor met een inhoud van 0,5 l en hetzelfde experiment werd bewerkstelligd met deze katalysator als vermeld in voorbeeld III, behalve dat de temperatuur van de verwarmde olie werd  
10 gehouden op 325 °C, welke temperatuur noodzakelijk was om dezelfde conversie te bewerkstelligen. Zoals duidelijk zal zijn uit de gegevens van tabel B was het gehalte aan niet-cyclische TETA en TEPA voor de voorbeelden III en IV tussen 8 en 10% hoger dan in dit experiment onder toepassing van de aluminiumfosfaathoudende katalysator.

15

TABEL B

voor- beeld	conversie		Pip	EG	BAEE	DETA	AEEA	AEP	HEP
	MEA	EDA							
20 III	56,9	35,8	4,2	0,3	0,4	49,7	3,0	2,5	0,1
IV	65,8	36,9	3,8	0,2	0,2	53,7	4,5	2,3	0,1
25 V	54,5	29,2	3,3	0,5	2,3	46,0	6,8	3,2	0,3

30

voor- beeld	TETA	niet- cy- clische stoffen (%)	TEPA	niet- cy- clische stoffen (%)	zware amines	rest
III	28,5	96,8	7,8	95,9	2,8	0,7
IV	24,7	95,0	8,1	93,5	1,9	0,5
35 V	24,3	84,5	5,1	85,6	7,4	0,8

8103758

CONCLUSIES

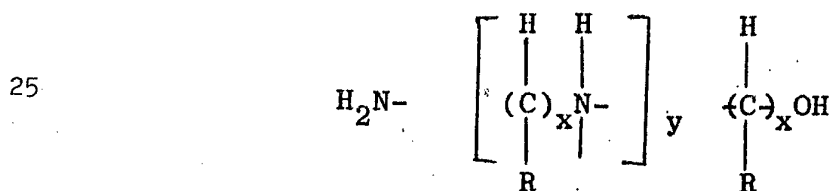
1. Werkwijze voor het bereiden van een in hoofdzaak niet-cyclisch polyalkyleenpolyamine, met het kenmerk, dat een alkyleenamineverbinding met twee primaire aminogroepen in reactie wordt gebracht met een alkanolamineverbinding met een primaire aminogroep en een primaire of secundaire hydroxylgroep in aanwezigheid van een kationuitwisselers met actieve fosforplaatsen, als katalysator, bij een temperatuur van 250-400 °C, onder een druk die voldoende is om het mengsel nagenoeg in de vloeibare fase te houden, waarna het polyalkyleenpolyamine wordt gewonnen uit het verkregen reactiemengsel.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de druk wordt gehouden op 35-350 ato.

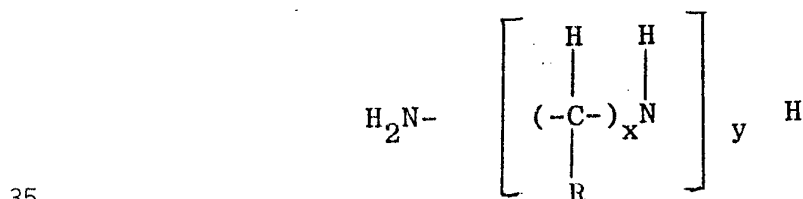
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de alkanolamineverbinding en de alkyleenamineverbinding met elkaar in reactie worden gebracht bij een molaire verhouding van ongeveer 2:1 tot ongeveer 1:5.

4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de fosforhoudende kationwisselaar actieve zure groepen bevat gekozen uit de groep bestaande uit fosfonous, fosfonic, fosforzuur en orto-, meta-, of pyro-fosforzuur.

5. Werkwijze volgens conclusies 1-4, met het kenmerk, dat het alkanolamine een ethanolamine is met formule



waarbij R een lagere alkylgroep is of waterstof, x is 2 en y is 0 tot 3 en waarbij het alkyleenamine een ethyleenamine is met formule



waarbij R is waterstof of een lage alkylgroep, x is 2 en y is een getal van 1 tot ongeveer 4.

Eindhoven, augustus 1981.

**8103758**