

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București



(11) Nr. brevet: **110231 B**
(51) Int.Cl.⁶ C 07 C 211/09

(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **93-00900**

(22) Data de depozit: **25.06.93**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
30.12.94 BOPI nr. 12/94

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.11.95 BOPI nr. 11/95

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 3350455

(71) Solicitant: **S.C. Institutul de Cercetări pentru Fibre Sintetice S.A - Săvinești, Piatra Neamț, județul Neamț, RO**

(73) Titular: (71)

(72) Inventori: **Vișan Tatiana, Sauciuc Ariadna, Gavrîl Lucia, RO**

(54) Procedeu de obținere a 1,10 - decametilendiaminei

(57) Rezumat: Invenția se referă la un procedeu de obținere a 1,10 - decametilendiaminei, prin oxidare pe anod de platină, a acidului N - acetil - ϵ - aminocapronic, parțial neutralizat, ca sare alcalină,

obținându-se N,N' - diacetil - diaminodecanul, care apoi se hidrolizează.

Revendicări: 3

RO 110231 B



Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a 1,10-decametilendiaminei, compus care se utilizează în calitate de comonomer la obținerea unor poliamide.

Sunt cunoscute diferite procedee de sinteză pe cale chimică a diaminelor alifatiche. Astfel, prin reducerea compușilor alifatici dihalogenați cu amoniac în soluție apoasă, se obțin diamine inferioare, ca etilendiamina și 1,2-propandiamina (SU 2507329 și PL 10 176548).

Prin hidrogenarea dinitrililor, în condiții de temperatură și presiune ridicate, în prezență de catalizatori, se obține hexametildiamina (SU 2390653, CA 1064523 și 15 1008885 și DE 2053799).

Se cunoaște un procedeu de preparare a 1,10-decametilendiaminei din acrilonitril și *izo*-butenă, care constă în adiția termică indirectă a unui compus cu o legătură dublă (enofil) la o olefină cu hidrogen în poziție alilică, urmată de transferul hidrogenului alilic la compus enofil, legarea celor două molecule și hidrogenarea, atât a dublei legături olefinice, cât și a grupei -CN, în condiții de temperatură și de presiune ridicate, în prezență de catalizatori (Drake C.A., Campbell R.W., Hill H.W. ș.a., *Hidrocarbon Processing*, 1982, 61, nr.11, pp. 121...126).

Un alt procedeu cunoscut de preparare a 1,10-decametilendiaminei constă în reducerea sebacodinitrilului în soluție amoniacală 20%, la temperaturi de 100...130°C, la presiune de 100 at și în prezență de catalizator Ni-Cr, cu un randament de 90% (Tomilov A.P., *Electrohimiceshii sintez organiceshii vescestvov*, Leningrad, 1976).

Aceste procedee de sinteză chimică,

cunoscute, prezintă dezavantaje, datorită faptului că se lucrează în condiții de temperatură și de presiune ridicate, ceea ce determină consumuri energetice mari, se lucrează în prezență de catalizator și este necesară reactivarea acestuia, iar materiile prime sunt greu de obținut și deficitare.

Procedeul conform invenției constă în sinteza pe cale electrochimică a 1,10-decametilendiaminei, pornind de la acid N-acetil- ϵ -aminocapronic, care este parțial neutralizat, sub formă de sare de sodiu sau de potasiu și care se supune unei oxidări anodice în metanol, pe anod de platină lucioasă, catodul fiind din oțel inoxidabil, la o densitate de curent anodic de 0,5 ... 0,8 A/cm², la temperatura de 40 ... 60°C, apoi din soluția de la electroliză se distilă circa 25 ... 40% în greutate alcool metilic, se adaugă 3 ... 4 părți apă la o parte soluție când cristalizează N,N'-diacetildiaminodecanul, acesta se filtrează, se spală cu apă pe filtru și se usucă, iar apoi se supune hidrolizei, care se efectuează în prezență de apă și HCl 32%, prin încălzire și refluxare, timp de aproximativ 4 h, se răcește și eventual se filtrează derivatul diacetilat nehidrolizat, se aduce pH-ul la valoarea 9 cu soluție apoasă 10% KOH, când se formează cristalele sidefii de 1,10-decametilendiamină.

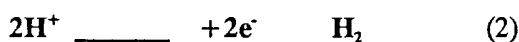
În etapa inițială de oxidare anodică, soluția conține 6 ... 14% sare de sodiu sau de potasiu a acidului N-acetil- ϵ -aminocapronic. În etapa de hidroliză a N,N'-diacetildiaminodecanului, raportul în greutate între acesta și apa, respectiv HCl 32%, este de 1 : 10 : 2.

Schema de reacții a procedurii, conform invenției este următoarea:



acid N-acetil- ϵ -aminocapronic

N,N'-diacetildiaminodecan-1,10



N,N'-diacetildiaminodecan-1,10

1,10-decametilendiamină

Prima etapă a procedurii are loc într-o celulă de electroliză, în care conductibilitatea soluției este asigurată prin neutralizarea unei părți a acidului N-acetil- ϵ -aminocapronic cu hidroxid de sodiu sau de potasiu, astfel ca soluția să conțină 6 ... 14% sare alcalină a acestui acid. Eliminarea gazelor (CO_2 și H_2) de pe electrozi și din soluție se asigură prin agitarea puternică și răcirea acesteia. De la electroliză, se obține o soluție metanolică, ce conține N,N'-diacetildiaminodecan-1,10, sare alcalină a acidului N-acetil- ϵ -aminocapronic și eventual compuși secundari, obținuți din alte reacții de oxidare a acidului inițial sau a solventului. După distilarea a circa 25 ... 40% în greutate metanol din soluție, răcirea acesteia la temperatura camerei și adăugarea a de 3 ... 4 ori mai multă apă, are loc cristalizarea N,N'-diacetildiaminodecanului, care se separă, se purifică și se usucă.

În etapa de hidroliză a derivatului diacetilat, se folosește apa demineralizată și HCl 32%. Dacă eventual nu a hidrolizat tot derivatul diacetilat, acesta se separă prin filtrare. Diamina, sub formă de cristale albe sidefii, se obține în final, la pH 9, se filtrează pentru separare, se spală cu apă distilată pe filtru și se usucă.

Procedul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- 1,10-decametilendiamina se obține în numai două etape de lucru, conform reacțiilor (1) și (3) de mai sus;

- se lucrează în condiții normale de temperatură și de presiune, fără catalizator;

- deși sinteza are loc pe anod de platină, sau de alte metale nobile sau oxizi de metale nobile, consumul specific este redus și nu afectează costurile;

- reacția de oxidare și condensare anodică este selectivă și depinde, în principal, de densitatea de curent și de puritatea acidului.

Se dau, în continuare, 2 exemple de realizare a procedurii conform invenției.

Exemplul 1. Se prepară 250 ml soluție, pentru electroliză, prin dizolvarea a 5,46 g NaOH și 99,1 g acid N-acetil- ϵ -aminocapronic, de puritate minimă 99,8 % în alcool metilic absolut. Soluția astfel preparată conține 32,73% acid N-acetil- ϵ -aminocapronic și 11,57 % sare de sodiu a sa și se supune electrolizei într-o celulă cu anod din platină

lucioasă și catod din oțel inoxidabil, electrozii, având suprafața de 2 cm^2 , fiind așezați unul în fața celuilalt, la o distanță de 2 ... 3 mm. Electroliza se efectuează la densitatea de curent anodic de 0,75 A/ cm^2 , la temperatura de 55°C, sub agitare puternică, cu răcirea gazelor care părăsesc celula de electroliză, astfel încât să nu aibă loc pierderi de metanol. După 26 h, soluția are următoarea compoziție: 28,72 % N,N'-diacetildiaminodecan, 0,44 % acid N-acetil- ϵ -aminocapronic, 12,4 % sare de sodiu și 9,8% compuși secundari. Randamentul de curent calculat din datele experimentale este de 34,47%, iar randamentul de produs este de 76,84%.

Din 200 ml soluție de la electroliză se distilă 40 ml alcool metilic, după care se adaugă 650 ml apă distilată. Cristalele obținute se separă prin filtrare, se spală pe filtru cu 200 ml apă distilată. După uscare, rezultă 40,5 g N,N'-diacetildiaminodecan, care conțin 0,51 % acid N-acetil- ϵ -aminocapronic, 1,2 % sare de sodiu a acestuia și urme de compuși secundari, având o culoare slab gălbuie. Pentru a îndepărta impuritățile, peste cristale, se adaugă 200 ml alcool metilic absolut, se agită circa 30 min, după care se adaugă circa 350 ml apă distilată. Cristalele se separă prin filtrare și se usucă. Se obțin 38,7 g cristale de puritate 99,2 %.

Hidroliza derivatului diacetilat se efectuează astfel: într-un balon de 250 ml capacitate, prevăzut cu agitator și refrigerent de reflux, se introduc 5 g N,N'-diacetildiaminodecan, 50 ml apă demineralizată și 10 ml HCl 32%. Amestecul se încălzește la reflux pe sită de azbest și se fierbe timp de 4 h. După răcire, soluția se filtrează și în ea, se adaugă treptat, sub agitare, 60 ml soluție apoasă 10% KOH până la pH = 9. Apar cristale albe, sidefii, de 1,10-decametilendiamină, care se filtrează și se usucă.

În contact cu aerul, 1,10-decametilendiamina se închide la culoare. Oxidarea diaminei poate fi evitată prin izolarea acesteia sub formă de clorhidrat și punerea diaminei în libertate înainte de a fi utilizată.

Exemplul 2. Se prepară 250 ml soluție de compoziție: 26,5 % acid N-acetil- ϵ -aminocapronic și 9,84 % sare de sodiu a acidului N-acetil- ϵ -aminocapronic în alcool metilic absolut. Electroliza se efectuează la

densitatea de curent anodic de 0,76 A/cm², la temperatura de 50°C. După 24 h, soluția are următoarea compoziție: 24,66 % N,N'-diacetildiaminodecan, 0,61% acid N-acetil-ε-aminocapronic, 10,2 % sare alcalină a sa și 9,2% compuși secundari. Randamentul de curent este de 44,55%, iar randamentul de produs este de 88,54%.

Din 200 ml soluție, rezultată la electroliză, se distilă 70 ml alcool metilic, după care se adaugă 525 ml apă. După filtrare, spălare cu apă pe filtru și uscare, se obțin 41,20 g N,N'-diacetildiaminodecan, care conțin 0,83 % acid N-acetil-ε-aminocapronic, 0,44 % sare alcalină a sa și urme de produse secundare. Prin purificare, în aceleași condiții ca la exemplul 1, se obțin 39,7 g cristale albe, lucioase, de puritate 99,35%.

Compusul diacetilat se supune hidrolizei, în aceleași condiții ca cele descrise în exemplul 1.

Revendicare

1. Procedeu de obținere a 1,10-decametilendiaminei, caracterizat prin aceea că, produsul se obține pe cale electrochimică, pornind de la acid N-acid-ε-aminocapronic, parțial neutralizat, sub formă de sare de sodiu

sau de potasiu, care se oxidează anodic în mediu de metanol, pe anod de platină lucioasă, catodul fiind din oțel inoxidabil, la densitatea de curent anodic de 0,5 ... 0,8 A/cm², la temperatura de 40 ... 60°C, apoi se distilă din soluția de electroliză circa 25 ... 40% în greutate alcool metilic, se adaugă 3 ... 4 părți apă la o parte soluție, când cristalizează N,N'-diacetildiaminodecanul, care se separă prin filtrare, se spală cu apă distilată pe filtru și se usucă, după care produsul diacetilat se hidrolizează în prezență de apă demineralizată și HCl 32% sub încălzire și refluxare, timp de aproximativ 4 h, se răcește și eventual se filtrează derivatul diacetilat nehidrolizat, se aduce pH-ul la 9 cu soluție apoasă 10% KOH, când se separă cristalele sidefii de 1,10-decametilendiamină.

2. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, în etapa de oxidare anodică, soluția conține 6 ... 14% sare de sodiu sau de potasiu a acidului N-acetil-ε-aminocapronic.

3. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, în etapa de hidroliză a N,N'-diacetildiaminodecanului, raportul în greutate, între acesta, apa demineralizată și HCl 32%, este de 1 : 10 : 2.

Președintele comisiei de examinare: chim. Novac Maria
Examinator: ing. Cernat Daniela