



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 451**

51 Int. Cl.:  
**C07C 45/89** (2006.01)  
**C07C 49/88** (2006.01)  
**C07D 305/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07716281 .6**  
96 Fecha de presentación : **03.01.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1976817**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.10.2008**

54 Título: **Preparación de dímeros de alquilcetenos.**

30 Prioridad: **03.01.2006 US 755966 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.11.2011**

73 Titular/es: **HERCULES INCORPORATED**  
**Hercules Plaza 1313 N. Market Street**  
**Wilmington, Delaware 19894-0001, US**

72 Inventor/es: **Gerstenhaber, David A.**

74 Agente: **De Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 367 451 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

Preparación de dímeros de alquilcetenos

**Campo de la invención**

5 Las realizaciones de la presente invención se refieren a un proceso para la preparación de dímeros de alquilcetenos para aplicaciones en la fabricación de papel.

**Antecedentes de la invención**

10 Los dímeros de alquilcetenos (AKD) se utilizan típicamente como productos de encolado en la industria de pasta y papel. A este fin, en el proceso de fabricación de papel se añaden usualmente AKD, una sustancia cética insoluble en agua, en forma de dispersiones acuosas que comprenden almidón catiónico o polímeros catiónicos sintéticos como agentes dispersantes.

15 Un procedimiento común usado en la preparación de AKD incluye la adición de cloruros de ácidos grasos [que tienen típicamente estructuras de fórmula general  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COCl}$  en la que n es un número entero que varía de 8 a 20] a una mezcla caliente de trietilamina y un disolvente inerte. Los procesos típicos requieren la presencia del disolvente inerte para diluir la suspensión antes descrita para asegurar un buen mezclado y una buena separación del producto. En ausencia de disolvente inerte, se incrementa la viscosidad de reacción de la mezcla de amina y cloruros de ácidos grasos porque se forma como subproducto cloruro de trietilamina. Es la formación de este subproducto en la mezcla de amina y cloruros de ácidos grasos la que hace eficaz el mezclado de los reaccionantes y la separación del producto final de AKD difícil de conseguir eficazmente. Ejemplos de disolventes típicos utilizados en la preparación de AKD son bicloruro de propileno y tolueno.

20 En la industria se ha intentado reducir o eliminar los disolventes del proceso de formación de AKD sustituyendo el disolvente diluyente por un exceso de amina terciaria o mediante una destilación rigurosa. Típicamente, el AKD resultante se aísla filtrando la solución de disolvente/AKD y reduciendo por destilación el disolvente remanente en la fracción de AKD. Sin embargo, dichos procesos, incluidos los que utilizan etapas de destilación, siguen siendo problemáticos porque en el producto final quedan cantidades traza de disolvente.

25 La patente de Estados Unidos número 5.672.721 describe la producción de AKD con cantidades bajas de disolvente usando un disolvente inerte inmisible con agua, seguido de una etapa de destilación en dos etapas seguida de la adición de vapor de agua.

30 La patente de Estados Unidos número 5.344.943 describe un proceso para la preparación de dímeros de alquilcetenos de cadena larga en ausencia de disolventes orgánicos adicionales usando un exceso molar de trietilamina con respecto a los cloruros de ácidos grasos. El proceso requiere un mezclado intenso para generar índices altos de cizallamiento y controlar la viscosidad de la mezcla de reacción. Este proceso es difícil de realizar a las grandes escalas necesarias para la producción comercial de productos de AKD.

35 La patente de Estados Unidos número 5.399.774 describe el uso de aminas terciarias como reaccionante y como diluyente. En este uso, para preparar AKD se usan 1,15 moles de amina por mol de cloruro de ácido graso. Las aminas útiles en el proceso pueden ser monoaminas o diaminas. El proceso descrito indica separar con un ácido cristales de hidroháluro de amina terciaria formados en la producción de AKD. Cuando se usa un ácido, se debe procurar no hidrolizar el AKD con el ácido.

40 La patente de Estados Unidos número 5.502.218 describe la producción de dímeros de alquilcetenos sin disolventes, usando cristales prepreparados de hidroháluro de amina terciaria como diluyente en la producción de productos de AKD y usando la amina terciaria en una cantidad molar de estequiométrica a en exceso con respecto a la cantidad de cloruro de ácido graso usado.

La solicitud de patente WO 03/097566 describe un método para la producción de dialquildicetenos a partir de cloruros de ácidos grasos de cadena larga y aminas terciarias usando un catalizador, como 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, como catalizador para dimerizar alquilcetenos monoméricos.

45 Todavía subsiste la necesidad de un proceso para la fabricación de productos de AKD, que se pueda realizar a escala comercial y que origine un producto final de AKD con un nivel suficientemente bajo de disolvente residual.

El uso de disolventes en la preparación de AKD crea un problema debido a consideraciones medioambientales por la presencia de disolventes halogenados residuales y/o de bajo punto de ebullición en el producto final de AKD.

50 Estos disolventes residuales plantean un problema en la industria de fabricación de papel porque se requiere hacer las acomodaciones necesarias en las fábricas de papel porque los disolventes salen en el gas de escape durante las operaciones de secado. También, los disolventes pueden estar presentes en el efluente producido por las fábricas de papel.

Adicionalmente, pueden estar presentes disolventes residuales en los productos celulósicos que contienen el producto de AKD. La presencia de estos disolventes residuales puede limitar los usos finales de estos productos celulósicos y hacer inapropiado su uso como productos finales que requieren estar sustancialmente exentos de disolventes residuales como, por ejemplo, en los envases en contacto con productos alimenticios.

- 5 Así, existe en la industria una necesidad no resuelta hasta la fecha de proporcionar procesos para la preparación de AKD sin la adición de disolventes que permanecen finalmente a niveles detectables en el producto final de AKD y en productos celulósicos tratados con productos de AKD.

#### Resumen de la invención

10 La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de dímeros de alquilcetenos, proceso que comprende en secuencia las etapas de:

- (a) cargar una poliamina en un reactor y calentar después la poliamina a una temperatura que varía de 50 a 70°C,
- (b) cargar un cloruro de ácido graso en el reactor que contiene a la poliamina en un período de tiempo que varía de 30 a 90 minutos con lo que se forma una mezcla de reacción que comprende una sal de amina/dímero de alquilceteno,
- 15 (c) añadir una cantidad de agua a la mezcla de reacción con lo que se forma una capa orgánica de dímero de alquilceteno y una capa acuosa de la sal, y
- (d) separar la capa orgánica de dímero de alquilceteno y la capa acuosa de la sal,

20 proceso en el que la poliamina usada está presente en cantidades que varían de 0,5 a menos de 1,0 equivalente por mol equivalente de ácido graso.

#### Descripción detallada

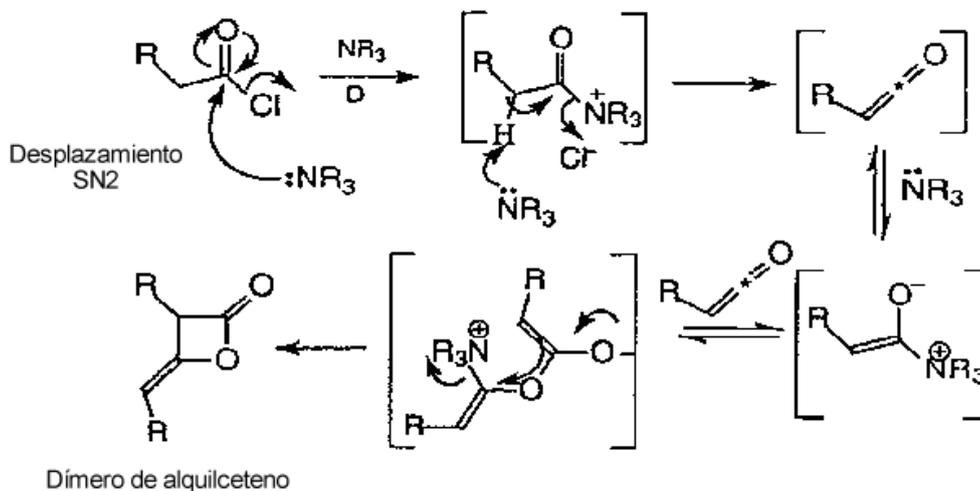
Las realizaciones de la presente invención describen un proceso para la preparación de dímeros de alquilcetenos (AKD) en el que el producto de AKD contiene niveles significativamente bajos de disolvente(s) residual(es), comprendiendo el proceso:

- 25 (a) cargar una poliamina en un reactor y calentar la poliamina a una temperatura que varía de 50 a 70°C, preferiblemente de 50 a 65°C, más preferiblemente de 55 a 65°C y lo más preferiblemente de 65°C,
- (b) cargar un cloruro de ácido graso en el reactor que contiene a la poliamina en un período de tiempo que varía de 30 a 90 minutos, preferiblemente de 35 a 40 minutos, lo más preferiblemente de 40 minutos, en el que el cloruro de ácido graso se usa en cantidades en exceso de 1,0 equivalente molar con respecto a la amina, con lo que se forma una mezcla de reacción que comprende una sal de amina/dímero de alquilceteno,
- 30 (c) añadir una cantidad eficaz de agua a la mezcla de reacción con lo que se forma en la mezcla de reacción una capa orgánica de dímero de alquilceteno y una capa acuosa de la sal,
- (d) calentar opcionalmente la mezcla de reacción a una temperatura que varía de 90 a 105°C, y
- 35 (e) separar la capa orgánica de dímero de alquilceteno y la capa acuosa de la sal,

proceso en el que la poliamina está presente en cantidades que varían de 0,5 a menos de 1,0 equivalente por mol equivalente de cloruro de ácido graso, preferiblemente de 0,5 a 0,95 equivalentes, más preferiblemente de 0,6 a menos de 0,95 equivalentes.

El proceso para la preparación de AKD se puede realizar de modo continuo, semicontinuo o discontinuo.

- 40 Sin desear estar ligado por teoría alguna, el esquema siguiente representa un mecanismo general de la formación de AKD de la presente invención

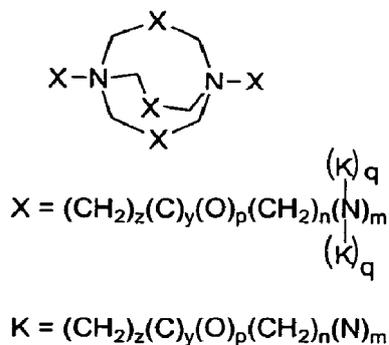


Las realizaciones de la presente invención proporcionan la preparación de AKD usando poliaminas terciarias, más particularmente aminas terciarias bi- y tricíclicas y aminas terciarias polares, proceso que se realiza con niveles bajos, o más particularmente en ausencia, de disolventes orgánicos halogenados o volátiles.

- 5 En las realizaciones de la presente invención, la poliamina puede ser por lo menos una de las poliaminas que son aminas terciarias cíclicas y que se pueden ser policíclicas de cadena lineal o ramificada.

Típicamente, la amina terciaria policíclica puede ser una amina terciaria policíclica que comprende restos que contienen grupos funcionales polares. Estas aminas son muy reactivas debido a sus particulares consideraciones estéricas y debido a su asistencia química disponible por la funcionalidad polar.

- 10 Poliaminas terciarias cíclicas adecuadas para usarlas en las realizaciones de la presente invención incluyen las que tienen la estructura general



15

$$n = 0 \text{ a } 1$$

$$m = 0 \text{ a } 1$$

$$z = 0 \text{ a } 6$$

$$y = 0 \text{ a } 1$$

$$p = 0 \text{ a } 1$$

$$q = 0 \text{ a } 1$$

20

en la que los valores de n, m, z, y y q pueden ser iguales o diferentes y la suma de los valores n + m + z + y + q es mayor que 1 y en la que las aminas contienen uno o más anillos heteroatómicos, cada uno de los cuales puede contener dos o más aminas terciarias por anillo y en la que estas aminas pueden contener también uno o los dos de una unidad carbonilo o un enlace éter, formando una funcionalidad éster, éster o acetato en el resto. Las aminas cíclicas polares pueden funcionar como amina reactiva o como diluyente en la preparación de AKD.

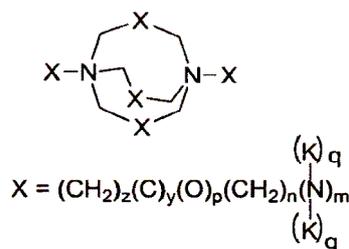
25

Las poliaminas se utilizan en la producción de AKD debido a la basicidad inherente de la funcionalidad amina terciaria, utilizando las aminas adicionales presentes en la poliamina y la estructura hidrocarbonada (por mol de

material) de la poliamina para aumentar la reactividad y disminuir la viscosidad de reacción de la mezcla de reacción que comprende AKD y sal de amina.

5 Típicamente, las poliaminas útiles tienen la estructura  $R_1R_2R_3N$ , en la que R es una cadena de alquilo o alquenoilo que contiene una o más unidades terciarias repetitivas.  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  pueden estar separados o unidos formando uno o dos anillos heteroatómicos. Sin desear estar ligado por teoría alguna, las estructuras de poliaminas contienen dos "brazos" alquílicos en las aminas reactivas con lo que exponen un par de electrones del ion nitrógeno, electrones que son más adecuados para participar en el desplazamiento  $SN_2$  del cloruro de ácido graso y formación del AKD.

Poliaminas cíclicas preferidas adecuadas para usarlas en las realizaciones de la presente invención son las que tienen la estructura general



10  $K = (CH_2)_z(C)_y(O)_p(CH_2)_n(N)_m$

$n = 0 \text{ a } 1$

$m = 0 \text{ a } 1$

$z = 0 \text{ a } 6$

$y = 0 \text{ a } 1$

15  $p = 0 \text{ a } 1$

$q = 0 \text{ a } 1$

estructura que contiene uno o más anillos heteroatómicos, cada uno de los cuales contiene dos o más aminas terciarias por anillo y en la que los valores de m, n, z, y y q pueden ser iguales o diferentes y la suma de los valores  $m + n + z + y + q$  es mayor que cero. Las poliaminas cíclicas pueden funcionar como amina reactiva o como diluyente de la mezcla de reacción que comprende AKD y sal de amina.

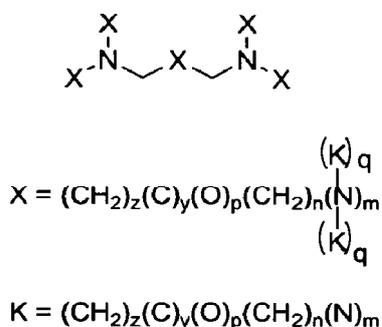
20

Ejemplos no limitativos de poliaminas cíclicas preferidas incluyen 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, hexametiltetraamina, 1,4-dimetilpiperazina y 4,4'-trimetilenobis(1-metilpiperidina). Lo más preferiblemente, la poliamina cíclica es 1,4-dimetilpiperazina.

Además, las poliaminas cíclicas útiles en la presente invención deben ser líquidas a la temperatura operativa del proceso de preparación de AKD.

25

Poliaminas terciarias de cadena lineal típicas adecuadas para usarlas en las realizaciones de la presente invención incluyen las que tienen la estructura general



30  $n = 0 \text{ a } 1$

$m = 0 \text{ a } 1$

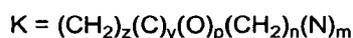
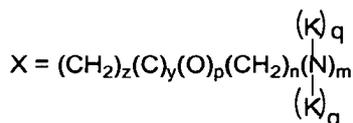
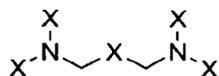
$z = 0 \text{ a } 6$

$$y = 0 \text{ a } 1$$

$$p = 0 \text{ a } 1$$

$$q = 0 \text{ a } 1$$

5 Poliaminas terciarias de cadena ramificada típicas adecuadas para usarlas en las realizaciones de la presente invención incluyen las que tienen la estructura general



$$n = 0 \text{ a } 1$$

$$m = 0 \text{ a } 1$$

$$z = 0 \text{ a } 6$$

10  $y = 0 \text{ a } 1$

$$p = 0 \text{ a } 1$$

$$q = 0 \text{ a } 1$$

15 Los valores de n, m, z, y y q pueden ser iguales o diferentes y la suma n + m + y + q es mayor que cero y las estructuras contienen dos o más aminas terciarias unidas mediante una cadena alquílica que comprende una o más unidades de carbono y también pueden contener una o las dos de una unidad carbonilo o un enlace éter, formando una funcionalidad éster, acetato o éter en el resto. Las poliaminas terciarias ramificadas pueden funcionar como amina reactiva en la formación de AKD o como diluyente de la mezcla de reacción resultante de AKD/sal de amina.

20 Ejemplos de poliaminas terciarias ramificadas adecuadas incluyen, pero sin carácter limitativo, N,N,N',N'',N''',N''''-hexametil-etilenotetraamina, N,N,N'',N''-tetrametil-1,6-hexanodiamina, N,N,N',N'',N''-pentametildietilenotriamina, N,N,N'',N''-tetrametil-1,3-propanodiamina, N,N,N'',N''-tetraetilenodiamina, N,N,N',N'',N''-tetrametiletilenodiamina y N,N,N'',N''-tetrametilmetilenodiamina. Los ejemplos preferidos incluyen N,N,N'',N''-tetrametil-1,6-hexanodiamina, N,N,N',N'',N''-pentametildietilenotriamina, N,N,N',N''-tetrametil-1,3-propanodiamina y N,N,N'',N''-tetraetilenodiamina. Las poliaminas terciarias ramificadas más preferidas son N,N,N',N''-tetrametil-1,6-hexanodiamina y N,N,N',N'',N''-pentametildietilenotriamina.

25 Ejemplos de poliaminas terciarias de cadena lineal adecuadas incluyen, pero sin carácter limitativo, 2,4-dimetil-2,4-diazapentano, 2,5-dimetil-2,5-diazahexano, 1,1'-(1,2-etanodiol)bispiperidina, N,N,N',N''-tetrametil-1,2-diaminociclohexano, 1,4-dimetil-1,4-diazaciclohexano, diazabicyclo[2.2.2]octano, 2,6-dimetil-2,6-diazaheptano, 2,7-dimetil-2,7-diazaoctano, 2,7-dimetil-2,7-diaza-4-octano, 2,7-dimetil-2,7-diaza-4-octino, 2,9-dimetil-2,9-diazadecano y 2,5,8,11-tetrametil-2,5,8,11-tetraazadodecano.

30 En las poliaminas terciarias ramificadas y de cadena lineal así como en los restos amino cíclicos, la basicidad inherente de la funcionalidad amina terciaria, de las aminas adicionales y de la estructura hidrocarbonada (por mol de material) proporciona mayor reactividad de la poliamina y menor viscosidad de la mezcla de reacción resultante de AKD/sal de amina. Por ejemplo, en poliaminas terciarias ramificadas como N,N,N',N''-tetrametil-1,6-hexanodiamina, la estructura hidrocarbonada más larga (por ejemplo, C<sub>6</sub>) permite que la poliamina adquiera propiedades de disolvente, lo cual ayuda a reducir la viscosidad de la mezcla de reacción resultante de AKD/sal de amina.

35 Los cloruros de ácidos grasos típicos adecuados para usarlos en las realizaciones de la presente invención son los que tienen la estructura general



en la que R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>7</sub> a C<sub>30</sub> o alqueniilo C<sub>7</sub> a C<sub>30</sub> y R<sup>2</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>; más preferiblemente R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>10</sub> a C<sub>22</sub> y R<sup>2</sup> es hidrógeno.

5 El cloruro de ácido graso puede tener hasta 30 átomos de carbono, convenientemente 12 a 22 átomos de carbono y preferiblemente 16 a 18 átomos de carbono, o es una mezcla de cloruros de ácidos grasos. El cloruro de ácido graso puede ser un cloruro de ácido graso saturado o insaturado y, como ejemplos, se pueden citar los cloruros de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido palmitoleico, ácido oleico, etc. También se pueden usar cloruros de ácidos grasos naturales, como los de coco y sebo. Se prefiere particularmente cloruro del ácido esteárico.

10 Una vez completada la reacción, se añade rápidamente a la mezcla de reacción una cantidad eficaz de agua fría a una temperatura de aproximadamente 39 a aproximadamente 45°C, con lo que la temperatura interior del reactor cae rápidamente a menos del punto de congelación del AKD, con lo que se produce un sólido céreo. Así, el AKD se separa de la capa acuosa reduciendo la superficie disponible del AKD para proteger más de hidrólisis al dímero limitando su contacto con agua. Volviendo a calentar la mezcla de reacción a una temperatura que varía de aproximadamente 90 a aproximadamente 105°C funde el AKD con lo que se facilita la separación líquido/líquido del AKD de la sal de amina residual presente en la mezcla de reacción.

15 Opcionalmente, además de añadir una cantidad eficaz de agua a la mezcla de reacción, también se puede realizar un tratamiento ácido que comprende tratar la mezcla de reacción con un ácido inorgánico acuoso para ayudar a la eliminación de amina residual de la mezcla de reacción. La concentración del ácido inorgánico acuoso depende de la cantidad de poliamina remanente en la mezcla de reacción. Una de las ventajas del presente proceso es que, puesto que la poliamina está presente en cantidades que varían de aproximadamente 0,5 a aproximadamente menos de 1,0 equivalente por mol equivalente de cloruro de ácido graso, típicamente no es necesario el tratamiento de la mezcla de reacción con el ácido inorgánico acuoso para eliminar el exceso de poliamina.

20 Una ventaja del método de la presente invención es el alto contenido de dímero que se puede conseguir en la mezcla de reacción. Usando el método de la presente invención, el contenido de dímero de ceteno es mayor que 60%, preferiblemente mayor que 80%, más preferiblemente mayor que 90% del producto final de AKD cuando se aísla y analiza usando técnicas estándar de IR, SEC y NMR.

25 Los métodos típicos de separar AKD de las sales de aminas usados por los expertos en la materia emplean una de estas tres técnicas: (1) filtración del AKD soluble de las sales insolubles de aminas, (2) centrifugación del AKD soluble de las sales insolubles de aminas y (3) extracción con un ácido de las sales de amina del AKD solubilizadas por el disolvente.

30 Como el método aquí descrito se basa sólo en la capacidad de la amina de funcionar como disolvente y no se añade disolvente adicional en la producción de AKD, el método es un método esencialmente sin disolvente. El producto final de AKD producido por este método contiene cantidades mínimas de disolvente.

35 Cuando se cita aquí un intervalo de valores numéricos, el intervalo incluye, salvo que se especifique lo contrario, sus puntos extremos y todos los números enteros y fraccionarios dentro del intervalo. No se pretende limitar el alcance de las diversas realizaciones de la invención a los valores específicos citados cuando se define un intervalo. Además, todos los intervalos especificados incluyen no sólo los intervalos particulares descritos específicamente, sino también cualquier combinación de valores, incluidos los valores mínimo y máximo citados.

#### Descripción de procedimientos analíticos

40 Para la determinación de los valores del ensayo de dímero de alquilceteno se usa un método de espectroscopia de infrarrojos (IR). La muestra de dímero de alquilceteno se disuelve en heptano y se extrae con una mezcla de agua/metanol (para eliminar impurezas polares que originan una interferencia positiva) y se escanea el espectro de infrarrojos. Para cuantificar el ensayo de dímero de alquilceteno se usa la absorbancia de carbonilo con respecto a la absorbancia de patrones preparados de modo similar.

45 Para medir la fracción de especies de peso molecular mayor que el dímero de alquilceteno se usa un método de cromatografía de exclusión molecular (SEC). La muestra de dímero de alquilceteno se disuelve en tetrahydrofurano y se cromatografía a 40°C. Se usa un detector de índice de refracción diferencial. El dímero de alquilceteno eluye como un único pico. El resultado se expresa como porcentaje de la superficie de la fracción de mayor peso molecular.

50 Para cuantificar los subproductos e impurezas del proceso presentes en muestras de dímero de alquilceteno se usa espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR). La muestra y el patrón interno (óxido de trifenilfosfina) se disuelven en d-cloroformo y se obtiene el espectro de protones. El porcentaje de impurezas distintas de las cuantificadas descritas se calcula referido a peso absoluto.

#### Ejemplos

55 Las realizaciones de la presente invención se definen más en los siguientes ejemplos. Se debe entender que estos ejemplos se dan sólo con fines ilustrativos. De la descripción anterior y de estos ejemplos los expertos en la materia

pueden comprobar las características esenciales de esta invención y, sin salirse del espíritu ni del alcance de aquélla, pueden hacer diversos cambios y modificaciones de la invención para adaptarla a diversos usos y condiciones. Así, diversas modificaciones de la presente invención, además de las indicadas y descritas aquí, serán evidentes a los expertos en la materia a partir de la descripción anterior. Aunque se ha descrito la invención con referencia a medios, materiales y realizaciones particulares, se debe entender que la invención no está limitada a ellos y se extiende a todos los equivalentes dentro del alcance de las reivindicaciones.

En general, en los ejemplos descritos los reactores comprendían un recipiente de resina encamisado que tenía una capacidad interior de 50 a 1.000 mililitros. Cada reactor estaba equipado con una entrada de 4 bocas y una válvula de Teflón® para drenar el contenido del reactor. Cada recipiente estaba equipado también con un agitador vertical, un condensador de agua fría con burbujeo de gas, un tubo Y, termopar, entrada de nitrógeno, tabiques de separación de caucho y un tapón. Todo el material de vidrio se secó en una estufa a 105°C durante 1 a 2 horas y se lavó con nitrógeno durante una noche.

### Ejemplo 1

Cloruro de ácido graso 364/N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina (relación molar 1,0/0,6)

Se cargó el recipiente con N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina (12,1 g; 70,22 mmol) y se calentó a 65°C en un baño con circulación de agua, agitando y bajo una atmósfera de nitrógeno. Una vez conseguida una temperatura interior de 65°C, se inició la adición de cloruro de ácido graso 364 (34,7 g; 119,64 mmol) mediante una bomba de jeringa a través de uno de los tabiques de separación. El cloruro de ácido graso se añadió a un caudal uniforme durante 40 minutos para mantener la temperatura de reacción entre 60 y 65°C. Una vez completada la adición, se sustituyó el agua caliente del baño por agua helada. La suspensión de reacción se trató con HCl de 37,5% frío (10,2 g; 105 mmol) y agua desionizada (29,7 g). Una vez alcanzada una temperatura de 45°C, el baño de agua fría se sustituyó con agua caliente para calentar de nuevo la reacción rápidamente a 90°C. Una vez calentada la suspensión a 90°C para su separación, el producto bruto de la reacción se aisló y analizó usando técnicas estándar de IR, SEC y NMR. El contenido determinado de dímero de alquilceteno fue 94,0%.

### Ejemplo 2

Cloruro de ácido graso 291/N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina (relación molar 1,0/0,6)

Se cargó el recipiente con N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina (11,3 g; 65,6 mmol) y se calentó a 65°C. Se añadió cloruro de ácido graso 291 (35,0 g; 115,7 mmol) a un caudal uniforme durante 35 minutos. Una vez completada la adición, se sustituyó el agua caliente del baño por agua helada. Cinco minutos después de haber añadido el cloruro de ácido graso, se combinaron HCl acuoso de 37,5% (9,7 g; 99 mmol) y agua desionizada (27,6 g) y la mezcla se enfrió y añadió al reactor, mientras se hacía circular agua fría para enfriar la reacción. Una vez alcanzada una temperatura de 45°C, el baño de agua fría se sustituyó con agua caliente para calentar la reacción a 90°C. Cuando la reacción alcanzó 65°C, se disminuyó al mínimo la velocidad del agitador. Una vez calentada la suspensión a 90°C para su separación, el producto bruto de la reacción se aisló y analizó usando técnicas estándar de IR, SEC y NMR. El contenido determinado de dímero de alquilceteno fue 92,5%.

### Ejemplo 3

Cloruro de ácido graso 532/N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina (relación molar 1,00/0,94)

Se cargó el recipiente igual que en el ejemplo 2, excepto que, para añadir el cloruro de ácido graso, se usó un embudo de adición envuelto con una cinta de calentamiento en lugar de una bomba de jeringa. El reactor se cargó con tetrametil-1,6-hexanodiamina (15,9 g; 92,3 mmol) y se calentó a 63°C con un baño de circulación de agua. Una vez que la tetrametil-1,6-hexanodiamina alcanzó la temperatura de reacción, se añadió cloruro de ácido graso 532 líquido (34,3 g; 98,7 mmol) en un período de 90 minutos. Una vez completada la adición, se sustituyó el agua caliente del baño por hielo y agua fría. Seis minutos después de haber añadido el cloruro de ácido graso, se añadieron HCl de 37,5% (13,4 g; 138 mmol) y agua desionizada fría (39,1 g). Cuando la temperatura alcanzó 35°C, se sustituyó el agua fría del baño por agua caliente para calentar la reacción a 90°C. Una vez calentada la suspensión a 90°C para su separación, el producto bruto de la reacción se aisló y analizó usando técnicas estándar de IR, SEC y NMR. El contenido determinado de dímero de alquilceteno fue 88,1%.

### Ejemplo 4

Cloruro de ácido graso 364/N,N,N',N'',N''-pentametildietilenotriamina (relación molar 1,00/0,6)

El procedimiento para esta reacción fue el mismo que el del ejemplo 1. En el reactor se cargó, de una manera análoga a la del ejemplo 1, cloruro de ácido graso 364 (34,7 g; 116,64 mmol), pentametildietilenotriamina (12,3 g; 70,98 mmol), HCl de 37,5% (10,2 g; 105 mmol) y agua desionizada (30,2 g). Una vez calentada la suspensión a 90°C para su separación, el producto bruto de la reacción se aisló y analizó usando técnicas estándar de IR, SEC y NMR. El contenido determinado de dímero de alquilceteno fue 85,5%.

**Ejemplo 5**

Cloruro de ácido graso 364/N,N,N',N'',N'''-pentametildietilenotriamina (relación molar 1,0/0,95)

- 5 El procedimiento para esta reacción fue el mismo que el del ejemplo 1. En el reactor se cargó, de una manera análoga a la del ejemplo 1, cloruro de ácido graso 364 (30,0 g; 99,2 mmol), pentametildietilenotriamina (16,5 g; 95,2 mmol), HCl de 37,5% (13,7 g; 141 mmol) y agua desionizada (40,82 g). Una vez calentada la suspensión a 90°C para su separación, el producto bruto de la reacción se aisló y analizó usando técnicas estándar de IR, SEC y NMR. El contenido determinado de dímero de alquilceteno fue 80,2%.

**Ejemplo 6**

Cloruro de ácido graso 364/N,N,N',N'',N'''-pentametildietilenotriamina (relación molar 1,0/0,6)

- 10 El procedimiento para esta reacción fue el mismo que el del ejemplo 1. En el reactor se cargó, de una manera análoga a la del ejemplo 1, cloruro de ácido graso 364 (34,7 g; 119,6 mmol), pentametildietilenotriamina (14,1 g; 70,0 mmol), HCl de 37,5% (10,2 g; 105 mmol) y agua desionizada (36,3 g). Una vez calentada la suspensión a 90°C para su separación, el producto bruto de la reacción se aisló y analizó usando técnicas estándar de IR, SEC y NMR. El contenido determinado de dímero de alquilceteno fue 85,0%.

**15 Ejemplo 7**

Cloruro de ácido graso 291/N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propanodiamina (relación molar 1,0/0,6)

- 20 El procedimiento para esta reacción fue el mismo que el del ejemplo 2. En el reactor se cargó, de una manera análoga a la del ejemplo 2, cloruro de ácido graso 291 (35,0 g; 115,73 mmol), tetrametil-1,3-propanodiamina (8,6 g; 66,03 mmol), HCl de 37,5% (9,6 g; 99 mmol) y agua desionizada (18,8 g). Una vez calentada la suspensión a 90°C para su separación, el producto bruto de la reacción se aisló y analizó usando técnicas estándar de IR, SEC y NMR. El contenido determinado de dímero de alquilceteno fue 65,9%.

**Ejemplo 8**

Cloruro de ácido graso 364/tetraetilenodiamina (relación molar 1,0/0,6)

- 25 El procedimiento para esta reacción fue el mismo que el del ejemplo 1. En el reactor se cargó, de una manera análoga a la del ejemplo 1, cloruro de ácido graso 364 (34,7 g; 117 mmol), tetraetilenodiamina (12,3 g; 71,3 mmol), HCl de 37,5% (10,2 g; 105 mmol) y agua desionizada (30,4 g). Una vez calentada la suspensión a 90°C para su separación, el producto bruto de la reacción se aisló y analizó usando técnicas estándar de IR, SEC y NMR. El contenido determinado de dímero de alquilceteno fue 74,5%.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de dímeros de alquilcetenos que comprende en secuencia las etapas de:
  - (a) cargar una poliamina en un reactor y calentar después la poliamina a una temperatura que varía de 50 a 70°C,
  - 5 (b) cargar un cloruro de ácido graso en el reactor que contiene a la poliamina en un período de tiempo que varía de 30 a 90 minutos con lo que se forma una mezcla de reacción que comprende una sal de amina/dímero de alquilcetano,
  - (c) añadir una cantidad de agua a la mezcla de reacción con lo que se forma una capa orgánica de dímero de alquilcetano y una capa acuosa de la sal, y
  - 10 (d) separar la capa orgánica de dímero de alquilcetano y la capa acuosa de la sal,

proceso en el que la poliamina usada está presente en cantidades que varían de 0,5 a menos de 1,0 equivalente por mol equivalente de cloruro de ácido graso.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la poliamina de la etapa (a) comprende restos de poliamina terciaria cíclica que contienen grupos funcionales polares, catalizadores de la poliamina o poliaminas terciarias de cadena lineal o ramificada.
- 15 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la(s) poliamina(s) es(son) restos de poliaminas terciarias cíclicas que contienen grupos funcionales polares.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que las poliaminas comprenden poliaminas cíclicas.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la poliamina cíclica es 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 1,4-dimetilpiperazina o 4,4'-trimetilenobis(1-metilpiperidina).
- 20 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que las poliaminas terciarias de cadena lineal se pueden seleccionar del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2,4-diazapentano, 2,5-dimetil-2,5-diazahexano, 1,1'-(1,2-etanodiol)bispiperidina, N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminociclohexano, 1,4-dimetil-1,4-diazaciclohexano, diazabicyclo[2.2.2]octano, 2,6-dimetil-2,6-diazaheptano, 2,7-dimetil-2,7-diazaoctano, 2,7-dimetil-2,7-diaza-4-octeno, 25 2,7-dimetil-2,7-diaza-4-octino, 2,9-dimetil-2,9-diazadecano y 2,5,8,11-tetrametil-2,5,8,11-tetraazadodecano.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que las poliaminas terciarias ramificadas comprenden N,N,N',N'',N''',N''''-hexametil-etileno-tetraamina, N,N,N'',N''-tetrametil-1,6-hexanodiamina, N,N,N',N'',N''-pentametil-dietileno-triamina, N,N,N'',N''-tetrametil-1,3-propanodiamina, N,N,N'',N''-tetraetilenodiamina, N,N,N'',N''-tetrametil-1,6-hexanodiamina y N,N,N'',N''-tetrametilmetileno-diamina. Los ejemplos preferidos incluyen N,N,N'',N''-tetrametil-1,6-hexanodiamina, N,N,N',N'',N''-pentametil-dietileno-triamina, N,N,N'',N''-tetrametil-1,3-propanodiamina o N,N,N'',N''-tetraetilenodiamina.
- 30 8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el cloruro de ácido graso comprende cloruro de estearoilo.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la poliamina comprende 1,4-dimetilpiperazina y el cloruro de ácido graso es cloruro de estearoilo.
- 35 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa (a) la temperatura varía de 50 a 65°C.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que en la etapa (a) la temperatura varía de 55 a 65°C.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que en la etapa (a) la temperatura es 65°C.
13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el cloruro de ácido graso se carga en el reactor en un período de tiempo que varía de 35 a 40 minutos.
- 40 14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el cloruro de ácido graso se carga en el reactor en un período de tiempo de 40 minutos.