

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 152**

51 Int. Cl.:  
**C07C 231/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09701315 .5**  
96 Fecha de presentación: **07.01.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2250147**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE ACILGLICINATOS MEDIANTE OXIDACIÓN DIRECTA.**

30 Prioridad:  
**10.01.2008 DE 102008003825**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.12.2011**

73 Titular/es:  
**Clariant Finance (BVI) Limited  
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662  
Road Town, Tortola**

72 Inventor/es:  
**KLUG, Peter;  
STANKOWIAK, Achim;  
FRANKE, Oliver;  
SCHERL, Franz-Xaver;  
PRÜSSE, Ulf;  
DECKER, Nadine y  
VORLOP, Klaus-Dieter**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

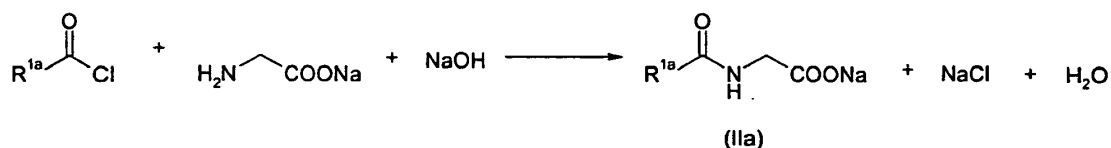
**ES 2 371 152 T3**

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

Procedimiento para la preparación de acilglicinatos mediante oxidación directa

- 5 Los tensioactivos de aminoácidos están ampliamente difundidos en la industria de los detergentes y cosmética. Pertenecen al grupo de los co-tensioactivos suaves y, la mayoría de las veces, se emplean para la mejora del volumen de espuma y la suavidad de las formulaciones. En el pasado fueron sintetizados principalmente mediante la reacción de aminoácidos con derivados de ácidos grasos activados, en especial cloruros de ácidos grasos tal como se describe, p. ej., en el documento US 6.703.517 o US 2005/0085651 A1 para los acilglicinatos de la fórmula (IIa) (véase el Esquema 1).



R<sup>1a</sup> es un radical ácido graso saturado o insaturado con 8 a 22 átomos de carbono

- 15 Esquema 1 Preparación de acilglicinatos de sodio según el estado conocido de la técnica

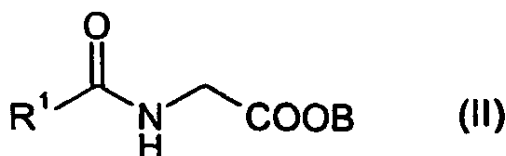
Este procedimiento según el estado conocido de la técnica requiere con el cloruro de ácido graso una materia prima relativamente cara y reactiva y, además, presenta el inconveniente de que por cada mol de tensioactivo de aminoácido, es decir, compuesto de la fórmula (IIa), se forma un mol de cloruro sódico NaCl. Ésta accede al agua residual de la reacción y representa allí un problema para las instalaciones de clarificación biológicas, dado que la cloruro sódico puede perjudicar el rendimiento de limpieza de instalaciones de este tipo.

25 El documento JP 11 246473 A da a conocer en el párrafo [0039-0040] un procedimiento para la preparación de glicinamida del ácido dodecanoico, caracterizado porque 2-etanolamida del ácido dodecanoico se hace reaccionar en disolución acuosa con 4 equivalentes de acetaldehído en presencia de ácido acético, 0,2% en moles de tetrahidrato de Co(OAc)<sub>2</sub> así como 0,2% en moles de RuCl<sub>3</sub>-n-hidrato.

30 Existía, por lo tanto, una necesidad de procedimientos para la preparación de tensioactivos derivados de aminoácidos y, en este caso, en especial, tensioactivos derivados de aminoácidos a base del aminoácido glicina, los denominados acilglicinatos, y sus ácidos base protonados, que no presenten los inconvenientes anteriores.

35 Sorprendentemente, se encontró que glicinas aciladas y sus sales, las así denominadas sales acilglicinato o, abreviadamente, acilglicinatos, son accesibles, alternativamente a la vía habitual del cloruro de ácido graso según el estado conocido de la técnica, también mediante oxidación directa de monoetanolamidas de ácidos grasos con oxígeno del aire u oxígeno puro por medio de catalizadores de metales de transición.

Por lo tanto, objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de sales acilglicinatos de la fórmula (II)

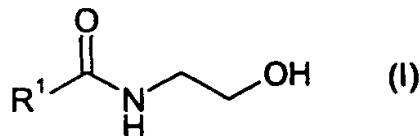


- 40 en donde

R<sup>1</sup> significa un radical alquilo con 1 a 21 átomos de carbono saturado, lineal o ramificado, o un radical alquenilo con 2 a 21 átomos de carbono insaturado una o varias veces, lineal o ramificado y

- 45 B es un catión,

y/o de los correspondientes ácidos acilglicínicos protonados, caracterizado porque una o varias monoetanolamidas de ácidos grasos de la fórmula (I)

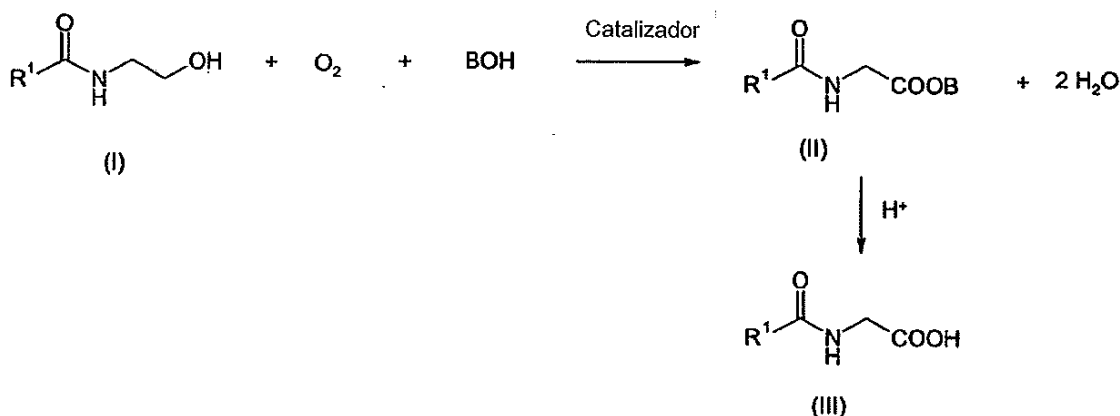


5 en donde R<sup>1</sup> posee el significado antes indicado,

se oxida con oxígeno en presencia de un catalizador bimetalico, eventualmente soportado, consistente en oro y en un metal del grupo VIII del Sistema Periódico en un medio alcalino, en una o varias sales acilglicinato de la fórmula (II) y, en el caso de la preparación de los ácidos acilglicínicos protonados, la o las sales acilglicinato de la fórmula (II) se hacen reaccionar adicionalmente con un ácido.

En el marco de la presente invención se entienden por metales del Grupo VIII del Sistema Periódico, los metales Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt.

15 En el procedimiento de acuerdo con la invención se parte de una materia prima claramente más económica con respecto al uso del cloruro de ácido graso, la monoetanolamida de ácido graso de la fórmula (I). Además, en el caso de la preparación de los acilglicinatos de la fórmula (II) no se forma sal alguna (véase el Esquema 2).



20 R<sup>1</sup> y B tienen los significados arriba indicados

Esquema 2 Preparación de acilglicinatos y/o de los correspondientes ácidos acilglicínicos protonados según el procedimiento de acuerdo con la invención.

25 En calidad de monoetanolamidas de ácidos grasos pueden emplearse ácidos grasos con 2-22 átomos de carbono (es decir, R<sup>1</sup> = C<sub>1</sub> a C<sub>21</sub>) saturados, no ramificados o ramificados, o ácidos grasos con 3-22 átomos de carbono (es decir, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub> a C<sub>21</sub>) insaturados una o varias veces, no ramificados o ramificados.

30 Se prefieren monoetanolamidas de ácidos grasos con 8-18 átomos de carbono en el radical ácido graso o bien radical acilo R<sup>1</sup>CO-, es decir R<sup>1</sup> es en este caso un radical alquilo con 7 a 17 átomos de carbono saturado, lineal o ramificado, o un radical alqueno con 7 a 17 átomos de carbono insaturado una o varias veces, lineal o ramificado. Particularmente preferidos son monoetanolamida del ácido láurico, monoetanolamida del ácido mirístico, monoetanolamida del ácido caprílico, monoetanolamida del ácido caprínico, monoetanolamida del ácido palmítico, monoetanolamida del ácido esteárico o monoetanolamida del ácido isoesteárico. En este caso, también pueden emplearse amidas basadas en tramos de cadenas o mezclas de estas monoetanolamidas de ácidos grasos,

preferiblemente monoetanolamida del ácido graso de coco.

Entre las monoetanolamidas de ácidos grasos saturadas e insaturadas se prefieren las monoetanolamidas de ácidos grasos saturadas.

5 En el caso del catión B se trata preferiblemente de cationes de metales alcalinos seleccionados de cationes de los metales alcalinos Li, Na, K, Rb y Cs. Particularmente preferidos son los cationes de los metales alcalinos Na y K.

10 Los catalizadores bimetalicos son catalizadores mixtos que, junto a oro, contienen además un metal de Grupo VIII. Los catalizadores bimetalicos son, según ello, preferiblemente catalizadores de oro que están dotados adicionalmente con uno de los metales del Grupo VIII. Particularmente preferida es la dotación con platino o paladio.

15 Preferiblemente, los metales de los catalizadores bimetalicos o bien los catalizadores bimetalicos están aplicados sobre un soporte. Soportes preferidos son carbón activo y soportes oxidicos, preferiblemente soportes oxidicos. En calidad de soportes oxidicos se prefieren, de nuevo, dióxido de titanio, dióxido de cerio u óxido de aluminio, de manera particularmente preferida los soportes oxidicos se componen de dióxido de titanio. Catalizadores de este tipo se pueden preparar según los métodos conocidos tales como humedad incipiente (HI) o precipitación por deposición (PD) tal como se describe, p. ej., en L. Prati, G. Martra, Gold Bull. 39 (1999) 96 y S. Biella, G. L. Castiglioni, C. Fumagalli, L. Prati, M. Rossi, Catalysis Today 72 (2002) 43-49 o L. Prati, F. Porta, Applied catalysis A: General 291 (2005) 199-203.

20 En otra forma de realización preferida de la invención, los catalizadores bimetalicos soportados contienen 0,1 a 5% en peso y, preferiblemente, 0,5 a 3% en peso de oro.

25 De manera adicionalmente preferida, los catalizadores bimetalicos soportados contienen 0,1 a 3% en peso y, preferiblemente, 0,1 a 2% en peso de un metal del Grupo VIII, preferiblemente platino o paladio.

30 De manera particularmente preferida, los catalizadores bimetalicos soportados contienen 0,1% a 5% en eso, en particular 0,5 a 3% en peso de oro y 0,1 a 3% en peso, en particular 0,1 a 2% en peso de un metal del Grupo VIII, preferiblemente platino o paladio, referido a la suma de material de soporte y catalizador bimetalico. La relación ponderal preferida oro/metal del Grupo VIII, en particular oro/platino u oro/paladio, asciende a 70:30 hasta 95:5. Relaciones cuantitativas iguales son también válidas en el caso de utilizar oro y otros metales del Grupo VIII distintos de platino o paladio.

35 El tamaño de partículas del catalizador metálico es preferiblemente de 1 a 50 nm y, de manera particularmente preferida, de 2 a 10 nm. Estos catalizadores bimetalicos se designan en el marco de la presente invención también como catalizadores de oro nano.

40 En calidad de bases pueden utilizarse en el procedimiento de acuerdo con la invención carbonatos, hidróxidos u óxidos. Se prefieren los hidróxidos BOH.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente en agua.

45 La reacción de oxidación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 30 a 200°C, de manera particularmente preferida entre 80 y 150°C.

50 El valor del pH en el caso de la oxidación se encuentra preferiblemente entre 8 y 13, de manera particularmente preferida entre 9 y 12.

La presión en la reacción de oxidación está preferiblemente incrementada en comparación con la presión atmosférica.

55 En el caso de la reacción en un medio alcalino se forman primeramente las sales de metales alcalinos (B = Li, Na, K, Rb, Cs) de la glicina acilada con 2 a 22 átomos de carbono en el radical acilo, preferiblemente con 8 a 18

átomos de carbono, preferiblemente las sales de sodio o potasio. El procedimiento es particularmente preferido para cocoilglicinato de sodio y cocoilglicinato de potasio. Mediante la acidificación con ácidos orgánicos se puede obtener entonces a partir de las disoluciones la glicina acilada. Ácidos preferidos son ácido clorhídrico y sulfúrico.

5 En otra forma de realización de la invención se consideró el hecho de que monoetanolamidas de ácidos grasos de cadena más larga ( $\geq C_8$ ), es decir, monoetanolamidas de ácidos grasos con 8 o más átomos de carbono en el radical acilo  $R^1CO-$ , en especial monoetanolamida del ácido láurico y monoetanolamida del ácido graso de coco, no son lo suficientemente solubles en el medio de reacción agua para una reacción de oxidación suficiente, sin la adición de disolventes adecuados. Por consiguiente, en este caso se anularía de nuevo en parte la ventaja de la producción exenta de cloruro sódico de las sustancias objetivo mediante el empleo adicional de disolventes.

10 Se ha encontrado ahora que monoetanolamidas de ácidos grasos con 8 o más átomos de carbono en el radical acilo  $R^1CO-$ , en especial monoetanolamida del ácido láurico y monoetanolamida del ácido graso de coco, son solubles en disoluciones de sales de metales alcalinos de los acilglicinatos o glicinatos de ácidos grasos, en particular de las sales de metales alcalinos de los glicinatos de ácido láurico o de ácido graso de coco. Con ello, resulta una realización elegante y exenta de disolventes de la reacción, debido a que se prepara una disolución de monoetanolamida del ácido graso de coco en el producto objetivo sal acilglicinato, preferiblemente acilglicinato de sodio (esto puede tener lugar mediante retromezcladura de la disolución de reacción final con monoetanolamida del ácido graso de coco), y esta mezcla se somete a una oxidación catalítica. En este caso, la monoetanolamida contenida se oxida y se genera de nuevo una disolución de una sal de metal alcalino (B = Li, Na, K, Rb, Cs) del ácido acilglicínico de la fórmula (III) en agua. Particularmente preferidas en este caso son las sales de sodio y potasio (B = Na, K).

15 A continuación, a partir de la disolución de reacción alcalina se puede liberar de nuevo, mediante ácidos adecuados, el ácido acilglicínico de la fórmula (III). Ácidos preferidos son ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.

20 En una forma de realización preferida de la invención se somete a oxidación, por consiguiente, una disolución que contiene una o varias monoetanolamidas de ácidos grasos de la fórmula (I) y uno o varios acilglicinatos de la fórmula (II).

25 En esta forma de realización preferida de la invención, las monoetanolamidas de ácidos grasos se oxidan mediante oxígeno y un catalizador bimetálico eventualmente soportado, consistente en oro y un metal del Grupo VIII, en un medio alcalino en disoluciones de acilglicinatos, presentándose antes del comienzo de la reacción de oxidación una disolución de la monoetanolamida del ácido graso en una sal de metal alcalino de un acilglicinato y sometiendo a esta mezcla en agua a la reacción de oxidación.

30 En esta forma de realización preferida de la invención, la relación en masa entre monoetanolamida del ácido graso de la fórmula (I) y acilglicinato de la fórmula (II) al comienzo de la reacción oscila entre 1:10 y 3:1, preferiblemente entre 1:2 y 2:1. La proporción en masa total de monoetanolamida del ácido graso de la fórmula (I) y acilglicinato de la fórmula (II) oscila entre 15 y 50%, preferiblemente entre 20 y 40%, de manera particularmente preferida entre 25 y 35%.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención proporciona preferiblemente disoluciones de acilglicinatos de la fórmula (II) ya sólo con escasos contenidos residuales en monoetanolamida del ácido graso de < 10% en peso, preferiblemente de < 5% en peso, de manera particularmente preferida de < 2% en peso.

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención:

50 Ejemplo 1: Procedimiento para la preparación de glicinatos utilizando catalizadores de oro

En un autoclave de presión de 2 litros, con agitador de gasificación, se añade 1 litro de una disolución acuosa que contiene 15% en peso de monoetanolamida del ácido graso de coco y 15% en peso de cocoilglicinato de sodio. Esta mezcla es clara y líquida hasta 80°C. La cantidad de cocoilglicinato de sodio puede tomarse de una tanda precedente o bien puede permanecer en el reactor a partir de una tanda de oxidación precedente. Después de la adición de 5 g de un catalizador de oro nano (0,9% en peso de oro y 0,1% en peso de platino a base de dióxido de

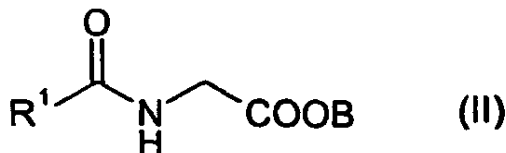
titano, tamaño de partículas 4-8 nm), la suspensión se ajusta con lejía de sosa a pH 12 y se calienta hasta 80°C. Después de alcanzar la temperatura de reacción, la disolución de reacción se comprime con oxígeno hasta una presión de 9 bar y se mantiene a esta presión mediante compresión posterior. Durante todo el tiempo de reacción, el valor del pH de la mezcla se mantiene en 12 con lejía de sosa por medio de un titulador automático. Después de 5 6 horas, el reactor se enfría, se alivia la presión y el catalizador se separa de la disolución de reacción mediante filtración. La disolución muestra un contenido residual de < 2% en peso de monoetanolamida de coco y aprox. 32% en peso de cocoilglicinato de sodio.

Ejemplo 2: Procedimiento para la preparación de glicinatos utilizando catalizadores de oro

10 En un autoclave de presión de 2 litros, con agitador de gasificación, se añade 1 litro de una disolución acuosa que contiene 15% en peso de monoetanolamida del ácido graso de coco y 15% en peso de cocoilglicinato de sodio. Esta mezcla es transparente y líquida hasta 80°C. La cantidad de cocoilglicinato de potasio puede tomarse de una tanda precedente o puede permanecer en el reactor a partir de una tanda de oxidación precedente. Después de la 15 adición de 5 g de un catalizador de oro nano (0,9% en peso de oro y 0,1% en peso de platino sobre dióxido de titano, tamaño de partículas 4-8 nm), la suspensión se ajusta con lejía de sosa a pH 12 y se calienta hasta 80°C. Después de alcanzar la temperatura de reacción, la disolución de reacción se comprime con oxígeno hasta una presión de 9 bar y se mantiene a esta presión mediante compresión en húmedo. Durante todo el tiempo de reacción, el valor del pH de la mezcla se mantiene en 12 con lejía de potasa por medio de un titulador automático. 20 Después de 6 horas, el reactor se enfría, se alivia la presión y el catalizador se separa de la disolución de reacción mediante filtración. La disolución muestra un contenido residual de < 1% en peso de monoetanolamida de coco y aprox. 33% en peso de cocoilglicinato de potasio

## REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de sales acilglicinato de la fórmula (II)

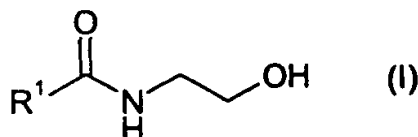


5 en donde

$\text{R}^1$  significa un radical alquilo con 1 a 21 átomos de carbono saturado, lineal o ramificado, o un radical alquenilo con 2 a 21 átomos de carbono insaturado una o varias veces, lineal o ramificado y

10 B es un catión,

y/o de los correspondientes ácidos acilglicínicos protonados, caracterizado porque una o varias monoetanolamidas de ácidos grasos de la fórmula (I)



15 en donde  $\text{R}^1$  posee el significado antes indicado,

se oxida con oxígeno en presencia de un catalizador bimetálico eventualmente soportado, consistente en oro y en un metal del grupo VIII del Sistema Periódico en un medio alcalino, en una o varias sales acilglicinato de la fórmula (II) y, en el caso de la preparación de los ácidos acilglicínicos protonados, la o las sales acilglicinato de la fórmula (II) se hacen reaccionar adicionalmente con un ácido.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la reacción se utilizan una o varias monoetanolamidas de ácidos grasos de la fórmula (I), en donde el o los radicales  $\text{R}^1$  son radicales alquilo con 7 a 17 átomos de carbono saturados, lineales o ramificados, o radicales alquenilo con 7 a 17 átomos de carbono insaturados una o varias veces, lineales o ramificados.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la o las monoetanolamidas de ácidos grasos de la fórmula (I) se eligen de monoetanolamida del ácido láurico, monoetanolamida del ácido mirístico, monoetanolamida del ácido del ácido caprílico, monoetanolamida del ácido caprínico, monoetanolamida del ácido palmítico, monoetanolamida del ácido esteárico, monoetanolamida del ácido isoesteárico y monoetanolamida del ácido graso de coco.

4.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el catalizador bimetálico está aplicado sobre un soporte.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el catalizador bimetálico está aplicado sobre un soporte oxidico.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el soporte oxidico se compone de dióxido de titanio.

7.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque el catalizador bimetálico soportado contiene 0,1 a 5% en peso de oro, preferiblemente 0,5 a 3% en peso de oro.

45

- 8.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque el catalizador bimetalico soportado contiene 0,1 a 3% en peso, y preferiblemente 0,1 a 2% en peso de un metal del Grupo VIII, preferiblemente platino o paladio.
- 5 9.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el tamaño de partículas del catalizador bimetalico es de 1 a 50 nm y, preferiblemente, es de 2 a 10 nm.
- 10.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se somete a oxidación una disolución que contiene una o varias monoetanolamidas de ácidos grasos de la fórmula (I) y uno o varios acilglicinatos de la fórmula (II).
- 10