

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 457**

51 Int. Cl.:

C07C 231/02 (2006.01)

C07C 233/05 (2006.01)

C07C 233/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2007 E 07818756 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2076486**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de amidas de ácidos grasos básicas**

30 Prioridad:

09.10.2006 DE 102006047619

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

21.02.2013

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
CITCO BUILDING WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:

**KRULL, MATTHIAS;
MORSCHHÄUSER, ROMAN;
KAYSER, CHRISTOPH;
RITTER, HELMUT y
SCHMITZ, SARAH**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 396 457 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 amidas de ácidos grasos básicas

Se desean derivados de ácidos grasos que lleven grupos funcionales con carácter básico como precursores para la preparación de sustancias tensioactivas. Pueden convertirse en tensioactivos catiónicos mediante reacción con agentes alquilantes. Mediante reacción con agentes alquilantes que llevan grupos ácidos, las llamadas betainas están accesibles a partir de éstos; reacciones de oxidación con peróxidos conducen al grupo de los óxidos de amina, un grupo de productos que también se considera anfótero. Los óxidos de amina y las betainas se usan en mayor medida como materias primas para la preparación de productos de lavado, concentrados de limpieza, detergentes, cosméticos y productos farmacéuticos, como emulsionantes, así como en la industria del petróleo como inhibidores de la corrosión o de hidratos de gases.

A este respecto son especialmente de interés aquellos derivados de ácidos grasos que llevan un resto alquilo unido por un grupo amida que está sustituido, por su parte, con al menos un grupo amino terciario que confiere carácter básico. Las amidas de este tipo presentan una estabilidad a la hidrólisis fuertemente elevada en comparación con ésteres correspondientes. Las amidas de ácidos grasos básicas se utilizan normalmente en las aplicaciones anteriormente mencionadas después de la posterior conversión, por ejemplo, en compuestos de amonio cuaternarios, N-óxidos o también betainas.

El documento US 2005/0283011 da a conocer un procedimiento para la preparación de amidas de ácidos grasos.

Para cubrir la necesidad creciente de aplicaciones existentes y nuevas se desarrollaron distintos procedimientos para la preparación de amidas de ácidos grasos que llevan grupos amino terciarios. A este respecto, la preparación de las amidas básicas de este tipo se ha basado hasta la fecha en procedimientos de preparación de costes extremadamente altos y/o de larga duración para conseguir un rendimiento comercialmente interesante. Los procedimientos de preparación conocidos requieren derivados de ácidos carboxílicos activados como, por ejemplo, anhídridos de ácido, halogenuros de ácido como cloruros de ácido o ésteres o una activación *in situ* mediante la utilización de reactivos de acoplamiento como, por ejemplo, N,N'-diciclohexilcarbodiimida. En estos procedimientos de preparación se forman en parte grandes cantidades de productos secundarios no deseados como alcoholes, ácidos y sales que deben separarse del producto y desecharse. Pero los restos de estos coadyuvantes y productos secundarios que quedan en los productos también pueden producir en parte efectos muy poco deseados. Así, por ejemplo, los iones halogenuro como también los ácidos conducen a corrosión; los reactivos de acoplamiento, así como los productos secundarios formados a partir de ellos, son en parte tóxicos, sensibilizantes o también carcinogénicos.

La condensación térmica directa de ácido carboxílico y diamina no conduce a resultados satisfactorios, ya que distintas reacciones secundarias reducen el rendimiento. Entre éstas figuran, por ejemplo, una descarboxilación de ácido carboxílico, una oxidación del grupo amino durante el largo calentamiento necesario para conseguir altos rendimientos y especialmente la degradación térmicamente inducida del grupo amino terciario. Como aquellas reacciones secundarias conducen, entre otras cosas, a la formación de dobles enlaces C=C reactivos, de esta forma pueden formarse compuestos con centros polimerizables tanto a partir de la amina utilizada como también a partir de las amidas una vez formadas que conducen a la formación no deseada de polímeros y a otras reacciones secundarias. Así, por ejemplo, a partir de amidas de ácidos N-[3-(N,N-dimetilamino)propil]grasos en presencia de ácidos pueden formarse amidas de ácidos N-(alilo)grasos mediante degradación de Hofmann. Además, las reacciones secundarias conducen a productos secundarios coloreados y, como consecuencia, no es posible preparar, especialmente para aplicaciones cosméticas, productos incoloros deseados con índices de color de yodo de, por ejemplo, inferiores a 6. Éstas últimas requieren o la utilización de aditivos que mejoran el color durante la reacción de amidación térmica y/o etapas de procedimiento adicionales como, por ejemplo, el blanqueamiento, pero que, por su parte, requiere la adición de otros coadyuvantes y frecuentemente conduce a un perjuicio igualmente no deseado del olor de las amidas.

Goretzki y col., Macromol. Rapid Commun. 2004, 25, 513-516, dan a conocer la síntesis soportada por microondas de distintas (met)acrilamidas directamente a partir de ácido (met)acrílico y amina. Se utilizan distintas aminas alifáticas y aromáticas.

Gelens y col., Tetrahedron Letters 2005, 46(21), 3751-3754, dan a conocer múltiples amidas que se sintetizaron con ayuda de radiación microondas. Sin embargo, ninguna contiene un grupo amino terciario adicional.

En consecuencia, se buscó un procedimiento para la preparación de amidas de ácidos grasos básicas en el que ácidos grasos y aminas que llevan grupos amino terciarios pudieran convertirse directamente y con altos rendimientos, es decir, hasta rendimientos cuantitativos, en amidas de ácidos grasos que llevan grupos amino terciarios. Además, a este respecto no se producirá ninguna cantidad o sólo cantidades menores de productos secundarios como especialmente compuestos etilénicamente insaturados y sus productos de conversión. Además, a este respecto se formarán amidas de ácidos grasos básicas con la menor coloración intrínseca posible.

Se encontró que amidas de ácidos grasos que llevan grupos amino terciarios pueden prepararse con altos rendimientos mediante reacción directa de al menos un grupo amino primario o secundario y adicionalmente poliaminas que llevan al menos un grupo amino terciario con ácidos grasos mediante irradiación con microondas. Sorprendentemente, a este respecto no se produce, a pesar de la presencia de ácidos, ninguna reacción secundaria significativa y especialmente ninguna eliminación de Hofmann del grupo amino terciario. Además, las amidas de ácidos grasos así preparadas muestran una baja coloración intrínseca no obtenible en comparación con procedimientos de preparación convencionales sin etapas de procedimiento adicionales.

Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de amidas de ácidos grasos básicas convirtiendo al menos una amina, que contiene al menos un grupo amino primario o secundario y al menos un grupo amino terciario, con al menos un ácido graso en una sal de amonio y a continuación convirtiendo más adelante esta sal de amonio con irradiación de microondas en la amida básica.

Otro objeto de la invención son amidas de ácidos grasos básicas que pueden prepararse convirtiendo al menos una amina, que contiene al menos un grupo amino primario o secundario y al menos un grupo amino terciario, con al menos un ácido graso en una sal de amonio y a continuación convirtiendo más adelante esta sal de amonio con irradiación de microondas en la amida básica.

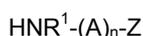
Otro objeto de la invención son amidas de ácidos grasos básicas que presentan índices de color de yodo inferiores a 5 que pueden prepararse convirtiendo al menos una amina, que contiene al menos un grupo amino primario o secundario y al menos un grupo amino terciario, con al menos un ácido graso en una sal de amonio y a continuación convirtiendo más adelante esta sal de amonio con irradiación de microondas en la amida básica.

Otro objeto de la invención son amidas de ácidos grasos básicas que están libres de iones halogenuro y productos secundarios procedentes de reactivos de acoplamiento que pueden prepararse convirtiendo al menos una amina, que contiene al menos un grupo amino primario o secundario y al menos un grupo amino terciario, con al menos de un ácido graso en una sal de amonio y a continuación convirtiendo más adelante esta sal de amonio con irradiación de microondas en la amida básica.

Por amidas básicas se entiende amidas cuyo átomo de nitrógeno de la amida lleva al menos un resto de hidrocarburo sustituido con al menos un grupo amino terciario. Grupos amino terciarios en el sentido de la presente invención son unidades estructurales en las que un átomo de nitrógeno no lleva ningún protón ácido. Así, el nitrógeno del grupo amino terciario puede llevar tres restos de hidrocarburo o también ser constituyente de un sistema heteroaromático. Las amidas de ácidos grasos libres de iones halogenuro no contienen ninguna cantidad de estos iones que sobrepase las cantidades ubicuas de iones halogenuro.

Por ácidos grasos se entiende preferiblemente ácidos carboxílicos que llevan un resto de hidrocarburo con 1 a 50 átomos de C. Ácidos grasos preferidos tienen 6 a 50, especialmente 8 a 30 y especialmente 10 a 24 átomos de C como, por ejemplo, 12 a 18 átomos de C. Pueden ser de origen natural o sintético. Pueden llevar sustituyentes como, por ejemplo, átomos de halógeno, restos alquilo halogenados, grupos ciano, hidroxialquilo, hidroxilo, metoxi, nitrilo, nitro y/o ácido sulfónico. Se prefieren especialmente restos de hidrocarburo alifáticos. Estos restos de hidrocarburo alifático pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, así como estar saturados o insaturados. Si están insaturados, entonces pueden contener uno o varios dobles enlaces como, por ejemplo, dos, tres o más dobles enlaces. Preferiblemente no se encuentra ningún doble enlace en la posición α, β con respecto al grupo carboxilo. Ácidos grasos adecuados son, por ejemplo, ácido octanoico, decanoico, dodecanoico, tridecanoico, tetradecanoico, 12-metiltridecanoico, pentadecanoico, 13-metiltetradecanoico, 12-metiltetradecanoico, hexadecanoico, 14-metilpentadecanoico, heptadecanoico, 15-metilhexadecanoico, 14-metilhexadecanoico, octadecanoico, iso-octadecanoico, icosanoico, docosanoico y tetracosanoico, así como miristoleico, palmitoleico, hexadecadienoico, delta-9-cis-heptadecenoico, oleico, petroselínico, vaccénico, linoleico, linolénico, gadoleico, gondoico, icosadienoico, araquidónico, cetoleico, erúcido, docosadienoico y tetracosenoico, así como ricinoleico. Además, son adecuadas mezclas de ácidos grasos obtenidos a partir de grasas y aceites naturales como, por ejemplo, aceite de semilla de algodón, coco, cacahuete, alazor, maíz, palmiste, colza, ricino, oliva, semilla de mostaza, soja, girasol, así como aceite de sebo, huesos y pescado. Como ácidos grasos o mezclas de ácidos grasos para el procedimiento según la invención también son adecuados ácido graso de talol, así como ácidos resínicos y nafténicos.

Aminas adecuadas según la invención poseen dos o más grupos amino. De estos grupos amino, al menos uno es terciario, que significa que lleva tres restos alquilo o es constituyente de un sistema heteroaromático. Además, de estos grupos amino, al menos un grupo amino es primario o secundario, es decir, al menos un grupo amino lleva uno o dos átomos de hidrógeno. Este grupo amino es preferiblemente un grupo amino primario, es decir, lleva dos átomos de hidrógeno. En otra forma de realización preferida, la amina adecuada según la invención contiene tres o más grupos amino, de los que al menos uno es primario, al menos uno secundario y al menos uno terciario. Aminas preferidas se corresponden con la fórmula



en la que

R¹ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₁₂, arilo C₆-C₁₂, aralquilo C₇-C₃₀ o un grupo heteroaromático con 5 a 12 miembros de anillo,

A representa un resto de hidrocarburo divalente con 2 a 50 átomos de C,

5 n representa 0 ó 1,

Z representa un grupo de fórmula -NR²R³ o representa un resto de hidrocarburo cíclico que contiene nitrógeno con al menos 5 miembros de anillo y

R² y R³ representan, independientemente entre sí, restos de hidrocarburo C₁ a C₂₀.

R¹ representa preferiblemente hidrógeno o metilo, especialmente representa hidrógeno.

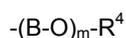
10 A representa preferiblemente un resto alquileo con 2 a 50 átomos de C, un resto cicloalquileo con 5 a 12 miembros de anillo, un resto arileno con 6 a 12 miembros de anillo o un resto heteroarileno con 5 a 12 miembros de anillo. A representa con especial preferencia un resto alquileo con 2 a 12 átomos de C. n representa preferiblemente 1. A representa con especial preferencia un resto alquileo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C y n representa 1.

15 A representa con especial preferencia, cuando Z representa un grupo de fórmula -NR²R³, un resto alquileo lineal o ramificado con 2, 3 ó 4 átomos de C, especialmente representa un resto etileno o un resto propileno lineal. Por el contrario, si Z representa un resto de hidrocarburo cíclico que contiene nitrógeno, entonces se prefieren especialmente compuestos en los que A representa un resto alquileo lineal con 1, 2 ó 3 átomos de C, especialmente representa un resto metileno, etileno o un resto propileno lineal.

20 Para el elemento estructural A, restos cíclicos preferidos pueden ser mono o policíclicos y contener, por ejemplo, dos o tres sistemas de anillo. Sistemas de anillo preferidos poseen 5, 6 ó 7 miembros de anillo. Preferiblemente contienen en total aproximadamente 5 a 20 átomos de C, especialmente 6 a 10 átomos de C. Sistemas de anillo preferidos son aromáticos y sólo contienen átomos de C. En una forma de realización especial, los elementos estructurales A se forman a partir de restos arileno. El elemento estructural A puede llevar sustituyentes como, por ejemplo, restos alquilo, átomos de halógeno, restos alquilo halogenados, grupos nitro, ciano, nitrilo, hidroxilo y/o hidroxialquilo. Si A es un hidrocarburo aromático monocíclico, entonces los grupos amino o sustituyentes que llevan grupos amino se encuentran preferiblemente en la posición orto o para los unos con respecto a los otros.

30 Z representa preferiblemente un grupo de fórmula -NR²R³. En ella, R² y R³ representan preferiblemente, independientemente entre sí, restos de hidrocarburo alifáticos, aromáticos y/o aralifáticos con 1 a 20 átomos de carbono. Como R² y R³ se prefieren especialmente restos alquilo. Si R² y/o R³ son restos alquilo, entonces llevan preferiblemente 1 a 14 átomos de C como, por ejemplo, 1 a 6 átomos de C. Estos restos alquilo pueden ser lineales, ramificados y/o cíclicos. R² y R³ representan con especial preferencia restos alquilo con 1 a 4 átomos de C como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo e iso-butilo.

35 Los restos R² y R³ pueden estar sustituidos con heteroátomos como, por ejemplo, O y/o S, y/o llevar aquellos sustituyentes que contienen heteroátomos. Sin embargo, preferiblemente no contienen más de 1 heteroátomo por cada 2 átomos de C. Así, en otra forma de realización preferida, R² y/o R³ representan, independientemente entre sí, restos polioxialquileo de fórmula



40 en la que

B representa un resto alquileo C₂-C₄ lineal o ramificado, especialmente representa un grupo de fórmula -CH₂-CH₂- y/o -CH(CH₃)-CH₂-,

m representa un número de 1 a 100, preferiblemente 2 a 20, y

45 R⁴ representa hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 20 átomos de C, un resto cicloalquilo con 5 a 12 átomos de anillo, un resto arilo con 6 a 12 átomos de anillo, un resto aralquilo con 7 a 30 átomos de C, un resto heteroarilo con 5 a 12 átomos de anillo o un resto heteroaralquilo con 6 a 12 átomos de C.

50 Restos aromáticos especialmente adecuados como R² y/o R³ comprenden sistemas de anillo con al menos 5 miembros de anillo. Pueden contener heteroátomos como S, O y N. Restos aralifáticos especialmente adecuados como R² y/o R³ comprenden sistemas de anillo con al menos 5 miembros de anillo que están unidos al nitrógeno por un resto alquilo C₁-C₆. Pueden contener heteroátomos como S, O y N. Los restos aromáticos, como también los

aralifáticos, pueden llevar otros sustituyentes como, por ejemplo, restos alquilo, átomos de halógeno, restos alquilo halogenados, grupos nitro, ciano, nitrilo, hidroxilo y/o hidroxialquilo.

5 En otra forma de realización preferida, Z representa un resto de hidrocarburo cíclico que contiene nitrógeno cuyo átomo de nitrógeno no tiene capacidad para formar amidas. El sistema cíclico puede ser mono-, di- o también policíclico. Preferiblemente contiene uno o varios anillos de cinco y/o seis miembros. Este hidrocarburo cíclico puede contener uno o varios como, por ejemplo, dos o tres átomos de nitrógeno que no llevan protones ácidos, con especial preferencia contiene un átomo de N. A este respecto son especialmente adecuados compuestos aromáticos que contienen nitrógeno cuyo nitrógeno participa en la formación de un sexteto de electrones π aromático como, por ejemplo, piridina. Igualmente son adecuados los compuestos heteroalifáticos que contienen nitrógeno cuyos átomos de nitrógeno no llevan protones y, por ejemplo, están todos saturados con restos alquilo. El enlace de Z con A o el grupo de fórmula NHR^1 (en caso de que $n = 0$) se realiza aquí preferiblemente mediante un átomo de nitrógeno del heterociclo como, por ejemplo, en 1-(3-aminopropil)pirrolidina. El hidrocarburo cíclico representado por Z puede llevar otros sustituyentes como, por ejemplo, restos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, átomos de halógeno, restos alquilo halogenados, grupos nitro, ciano, nitrilo, hidroxilo y/o hidroxialquilo.

15 Ejemplos de aminas adecuadas según la invención son N,N-dimetiletildiamina, N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, N,N-dietil-1,3-propanodiamina, N,N-dimetil-2-metil-1,3-propanodiamina, N,N-(2'-hidroxietil)-1,3-propanodiamina, 1-(3-aminopropil)pirrolidina, 1-(3-aminopropil)-4-metilpiperazina, 3-(4-morfolino)-1-propilamina, 2-aminotiazol, los distintos isómeros de N,N-dimetilamino-anilina, de aminopiridina, de aminometilpiridina, de aminometilpiperidina y de aminoquinolina, así como 2-aminopirimidina, 3-aminopirazol, aminopirazina y 3-amino-1,2,4-triazol.

20 El procedimiento es especialmente adecuado para la preparación de

amida de ácido N-(N',N'-dimetilamino)propil-dodecanoico,

amida de ácido N-(N',N'-dimetilamino)propil-graso de coco,

amida de ácido N-(N',N'-dimetilamino)propil-graso de sebo, amida de ácido N-(N',N'-dimetilamino)etil-graso de coco y amida de ácido N-(N',N'-dimetilamino)propil-graso de palma.

25 En el procedimiento según la invención pueden hacerse reaccionar entre sí ácido graso y amina en relaciones discretionales. La reacción se realiza preferiblemente con relaciones molares entre ácido graso y amina de 10:1 a 1:10, preferiblemente de 2:1 a 1:2, especialmente de 1:1,2 a 1,2:1 y especialmente equimolares.

30 En muchos casos ha demostrado ser ventajoso trabajar con un pequeño exceso de amina, es decir, relaciones molares de amina con respecto a ácido graso de al menos 1,01 : 1,00 y especialmente entre 1,02 : 1,00 y 1,3 : 1,0 como, por ejemplo, entre 1,05 : 1,0 y 1,1 : 1. A este respecto, el ácido graso se convierte prácticamente cuantitativamente en la amida básica. Este procedimiento es especialmente ventajoso cuando la amina utilizada que lleva al menos un grupo amino primario y/o secundario y al menos uno terciario es ligeramente volátil. Ligeramente volátil significa aquí que la amina posee un punto de ebullición a presión normal de preferiblemente por debajo de 200°C como, por ejemplo, por debajo de 150°C y, por tanto, puede separarse por destilación de la amida.

35 La preparación de las amidas según la invención se realiza mediante reacción del ácido graso y de la amina dando la sal de amonio y posterior irradiación de la sal con microondas. A este respecto, la sal de amonio se genera preferiblemente *in situ* y no se aísla. El aumento de la temperatura debido a la irradiación de microondas se limita preferiblemente a como máximo a 300°C mediante la regulación de la intensidad de microondas y/o la refrigeración del recipiente de reacción. Ha dado resultado especialmente bueno la realización de la reacción a temperaturas entre 100 y como máximo 250°C y especialmente entre 120 y como máximo 200°C como, por ejemplo, a temperaturas entre 125 y 190°C.

45 La duración de la irradiación de microondas depende de distintos factores como el volumen de reacción, la geometría de la cámara de reacción y el grado de reacción deseado. La irradiación de microondas se realiza normalmente durante un periodo de tiempo de menos de 30 minutos, preferiblemente entre 0,01 segundos y 15 minutos, con especial preferencia entre 0,1 segundos y 10 minutos, y especialmente entre un segundo y 5 minutos como, por ejemplo, entre 5 segundos y 2 minutos. A este respecto, la intensidad (potencia) de la radiación microondas se ajusta de forma que la mezcla de reacción alcance la temperatura de reacción deseada en el tiempo más corto posible. Para el posterior mantenimiento de la temperatura, la mezcla de reacción puede irradiarse más adelante con potencia reducida y/o pulsada. Para el mantenimiento de la temperatura máxima con al mismo tiempo la mayor irradiación de microondas posible ha dado buen resultado refrigerar la mezcla de reacción, por ejemplo, mediante una camisa de refrigeración, tubos de refrigeración situados en la cámara de reacción, mediante refrigeración intermitente entre distintas zonas de irradiación y/o mediante enfriamiento evaporativo mediante intercambiadores de calor externos. En una forma de realización preferida, el producto de reacción, directamente después de terminar la irradiación de microondas, se enfría lo más rápido posible a temperaturas por debajo de 120°C, preferiblemente por debajo de 100°C y especialmente por debajo de 60°C.

La reacción se realiza preferiblemente a presiones entre 0,01 y 200 bar (0,001 y 20 MPa) y especialmente entre 1 bar (0,1 MPa) (presión atmosférica) y 50 bar (5 MPa). Ha demostrado dar resultado especialmente bueno trabajar en recipientes cerrados en los que se trabaja por encima del punto de ebullición de los productos de partida o productos, del disolvente dado el caso presente y/o por encima del agua de reacción formada durante la reacción.

5 Para la realización satisfactoria del procedimiento según la invención es normalmente suficiente la presión que se ajusta debido al calentamiento de la mezcla de reacción. Pero también puede trabajarse bajo presión elevada y/o aplicando un perfil de presión. En otra variante preferida del procedimiento según la invención se trabaja bajo presión atmosférica como se ajusta, por ejemplo, en el recipiente abierto.

10 Baja evitar reacciones secundarias y para la preparación de productos lo más puro posibles ha dado buen resultado realizar el procedimiento según la invención en presencia de un gas protector inerte como, por ejemplo, nitrógeno, argón o helio.

En una forma de realización preferida, para acelerar o para completar la reacción se trabaja en presencia de catalizadores deshidratantes. A este respecto se trabaja preferiblemente en presencia de un catalizador inorgánico, organometálico u orgánico ácido o mezclas de varios de estos catalizadores.

15 Como catalizadores inorgánicos ácidos en el sentido de la presente invención son de mencionar, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, sulfato de aluminio hidratado, alumbre, gel de sílice ácido e hidróxido de aluminio ácido. Además, pueden utilizarse, por ejemplo, compuestos de aluminio de fórmula general $Al(OR^5)_3$ y titanatos de fórmula general $Ti(OR^5)_4$ como catalizadores inorgánicos ácidos, pudiendo ser los restos R^5 respectivamente iguales o distintos y estando seleccionados, independientemente entre sí, de restos alquilo C_1 - C_{10} , por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo, restos cicloalquilo C_3 - C_{12} , por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclo-dodecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo. Los restos R^5 en $Al(OR^5)_3$ o $Ti(OR^5)_4$ son preferiblemente respectivamente iguales y están seleccionados de isopropilo, butilo y 2-etilhexilo.

Catalizadores organometálicos ácidos preferidos están seleccionados, por ejemplo, de óxidos de dialquilestaño $(R^5)_2SnO$ en la que R^5 es como se ha definido anteriormente arriba. Un representante especialmente preferido para catalizadores organometálicos ácidos es óxido de di-n-butilestaño que puede obtenerse comercialmente como el llamado oxo-estaño o como la marca Fascat®.

30 Catalizadores orgánicos ácidos preferidos son compuestos orgánicos ácidos con, por ejemplo, grupos fosfato, grupos ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos ácido fosfónico. Ácidos sulfónicos especialmente preferidos contienen al menos un grupo ácido sulfónico y al menos un resto de hidrocarburo saturado o insaturado, lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 40 átomos de C y preferiblemente con 3 a 24 átomos de C. Especialmente se prefieren ácidos sulfónicos aromáticos, especialmente ácidos mono-sulfónicos alquilaromáticos con uno o varios restos alquilo C_1 - C_{28} y especialmente aquellos con restos alquilo C_3 - C_{22} . Ejemplos adecuados son ácido metanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido xilenosulfónico, ácido 2-mesitilensulfónico, ácido 4-etilbencenosulfónico, ácido isopropilbencenosulfónico, ácido 4-butilbencenosulfónico, ácido 4-octilbencenosulfónico; ácido dodecilbencenosulfónico, ácido didodecilbencenosulfónico, ácido naftalenosulfónico. Como catalizadores orgánicos ácidos también pueden utilizarse intercambiadores iónicos ácidos, por ejemplo, resinas de poli(estireno) que contienen grupos ácido sulfónico que están reticuladas con aproximadamente el 2% en moles de divinilbenceno.

Para la realización del procedimiento según la invención se prefieren especialmente ácido bórico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico y ácidos poliestirenosulfónicos. Especialmente se prefieren titanatos de fórmula general $Ti(OR^5)_4$ y especialmente tetrabutylato de titanio y tetraisopropilato de titanio.

45 Si se desea utilizar catalizadores inorgánicos, organometálicos u orgánicos, entonces según la invención se utiliza 0,01 al 10% en peso, preferiblemente 0,02 al 2% en peso de catalizador. En una forma de realización especialmente preferida se trabaja sin catalizador.

50 En otra forma de realización preferida, la irradiación de microondas se realiza en presencia de catalizadores sólidos ácidos. A este respecto, el catalizador sólido se suspende en la sal de amonio dado el caso mezclada con disolvente o, en procedimientos continuos, la sal de amonio dado el caso mezclada con disolvente se conduce ventajosamente por un catalizador de lecho fijo y se expone a radiación microondas. Catalizadores sólidos adecuados son, por ejemplo, zeolitas, gel de sílice, montmorillonita y ácido poliestirenosulfónico (parcialmente) reticulado que dado el caso pueden estar impregnados con sales metálicas catalíticamente activas. Intercambiadores iónicos ácidos adecuados basados en ácidos poliestirenosulfónicos que pueden utilizarse como catalizadores en fase sólida pueden obtenerse, por ejemplo, de la empresa Rohm & Haas bajo el nombre de marca Amberlyst®.

Ha dado buen resultado trabajar en presencia de disolventes para, por ejemplo, reducir la viscosidad del medio de reacción, fluidizar la mezcla de reacción, siempre y cuando sea heterogénea, y/o mejorar la eliminación de calor, por

ejemplo, mediante enfriamiento evaporativo. Para esto pueden utilizarse fundamentalmente todos los disolventes que son inertes bajo las condiciones de reacción usadas y no reaccionan con los productos de partida o los productos formados. Un factor importante en la selección de disolventes adecuados es su polaridad que, por una parte, determina las propiedades de disolución y, por otra parte, el grado de interacción con radiación microondas.

5 Un factor especialmente importante en la selección de disolventes adecuados es su pérdida dieléctrica ϵ'' . La pérdida dieléctrica ϵ'' describe la proporción de radiación microondas que se convierte en calor en la interacción de una sustancia con radiación microondas. El último valor mencionado ha demostrado ser un criterio especialmente importante para la idoneidad de un disolvente para la realización del procedimiento según la invención. Ha dado un resultado especialmente bueno trabajar en disolventes que muestran una absorción de microondas lo más baja posible y, por tanto, sólo proporcionan una pequeña contribución al calentamiento del sistema de reacción. 10 Disolventes preferidos para el procedimiento según la invención poseen una pérdida dieléctrica ϵ'' medida a temperatura ambiente y 2450 MHz de menos de 10 y preferiblemente menos de 1 como, por ejemplo, menos de 0,5. Una visión general sobre la pérdida dieléctrica de distintos disolventes se encuentra, por ejemplo, en "Microwave Synthesis" de B. L. Hayes, CEM Publishing 2002. Para el procedimiento según la invención son especialmente 15 adecuados disolventes con valores de ϵ'' por debajo de 10 como N-metilpirrolidona, N,N-dimetilformamida o acetona, y especialmente disolventes con valores de ϵ'' por debajo de 1. Ejemplos de disolventes especialmente preferidos con valores de ϵ'' por debajo de 1 son hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos como, por ejemplo, tolueno, xileno, etilbenceno, tetralina, hexano, ciclohexano, decano, pentadecano, decalina, así como mezclas de hidrocarburos comerciales como fracciones de gasolina, queroseno, nafta disolvente, Shellsol[®] AB, Solvesso[®] 150, Solvesso[®] 200, Exxsol[®], Isopar[®] y tipos de Shellsol[®]. Mezclas de disolventes que presentan valores de ϵ'' preferiblemente por 20 debajo de 10 y especialmente por debajo de 1 son igualmente preferidas para la realización del procedimiento según la invención. Fundamentalmente, el procedimiento según la invención también es posible en disolventes con valores de ϵ'' de 10 y superiores, aunque esto requiere medidas especiales para el mantenimiento de la temperatura máxima y frecuentemente conduce a rendimientos reducidos. Siempre y cuando se trabaje en presencia de disolventes, su proporción en la mezcla de reacción se encuentra preferiblemente entre el 2 y el 95% en peso, especialmente entre el 5 y el 90% en peso y especialmente entre el 10 y el 75% en peso como, por ejemplo, entre el 30 y el 60% en peso. La reacción se realiza con especial preferencia sin disolvente.

La irradiación de microondas se realiza normalmente en aparatos que poseen una cámara de reacción de un material lo más transparente posible para microondas en el que la radiación generada en un generador de 30 microondas se acopla mediante sistemas de antena adecuados. El experto conoce generadores de microondas como, por ejemplo, el magnetrón y el clístrón.

Como microondas se designan rayos electromagnéticos con una longitud de onda entre aproximadamente 1 cm y 1 m y frecuencias entre aproximadamente 300 MHz y 30 GHz. Este intervalo de frecuencia es fundamentalmente 35 adecuado para el procedimiento según la invención. Para el procedimiento según la invención se usa preferiblemente radiación microondas con las frecuencias autorizadas para aplicaciones industriales, científicas y médicas de 915 MHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz o 27,12 GHz. Puede trabajarse tanto en mono-modo como también en cuasi-monomodo. A este respecto, en mono-modo, que exige altos requisitos a la geometría y tamaño del aparato y la cámara de reacción, se genera una densidad de energía muy alta mediante una onda en reposo, especialmente a su máximo. Por el contrario, en multi-modo, la cámara de reacción entera se irradia ampliamente homogéneamente, 40 lo que hace posible, por ejemplo, mayores volúmenes de reacción.

La potencia de microondas que va a irradiarse en el recipiente de reacción para la realización del procedimiento según la invención depende especialmente de la geometría de la cámara de reacción y, por tanto, del volumen de reacción, así como de la duración de la irradiación necesaria. Se encuentra normalmente entre 100 W y varios 100 kW y especialmente entre 200 W y 100 kW como, por ejemplo, entre 500 W y 70 kW. Puede aplicarse en uno o 45 varios sitios del reactor. Puede generarse por uno o varios generadores de microondas.

La reacción puede realizarse discontinuamente en el procedimiento por lotes o preferiblemente continuamente, por ejemplo, en un reactor de flujo pistón. Además, puede realizarse en procesos semicontinuos como, por ejemplo, reactores agitados o reactores en cascada de funcionamiento en continuo. En una forma de realización preferida, la reacción se realiza en un recipiente cerrado, conduciendo el condensado que se forma, así como 50 dado el caso productos de partida y, siempre y cuando estén presentes, disolventes, a una formación de presión. Después de terminar la reacción, la presión en exceso puede usarse por descompresión para la volatilización y separación del agua de reacción y dado el caso disolventes, así como los productos de partida en exceso, y/o refrigeración del producto de reacción. En otra forma de realización, el agua de reacción formada, después de refrigerarse y/o descomprimirse, puede separarse por procedimientos habituales como, por ejemplo, 55 separación de fases, destilación y/o absorción. El procedimiento según la invención puede realizarse de forma igualmente de satisfactoria en un recipiente abierto bajo enfriamiento evaporativo y/o separación del agua de reacción.

En una forma de realización preferida, el procedimiento según la invención se realiza en un reactor de microondas discontinuo. A este respecto, la irradiación de microondas se realiza en un recipiente agitado. Para la evacuación del

calor en exceso, en el recipiente de reacción se encuentran preferiblemente elementos de refrigeración como, por ejemplo, dedos de refrigeración o serpentines de refrigeración o condensadores de reflujo embridados al recipiente de reacción para el enfriamiento evaporativo del medio de reacción. Para la irradiación de mayores volúmenes de reacción, el microondas se opera aquí preferiblemente en multi-modo. La forma de realización discontinua del procedimiento según la invención permite, mediante la variación de la potencia de microondas, tasas de calentamiento rápidas, como también lentas, y especialmente el mantenimiento de la temperatura durante periodos de tiempo prolongados como, por ejemplo, varias horas. Los reactivos y dado el caso disolventes y otros coadyuvantes pueden disponerse en el recipiente de reacción antes de empezar la irradiación de microondas. A este respecto, tienen preferiblemente temperaturas inferiores a 100°C como, por ejemplo, entre 10°C y 50°C. En una forma de realización preferida, los reactivos o parte de ellos se introducen primero al recipiente de reacción durante la irradiación con microondas. En otra forma de realización preferida, el reactor de microondas discontinuo opera en forma de un reactor semicontinuo o en cascada introduciendo continuamente productos de partida y descargando simultáneamente la mezcla de reacción.

En una forma de realización especialmente preferida, el procedimiento según la invención se realiza en un reactor de microondas continuo. La mezcla de reacción se conduce para esto por un tubo de reacción resistente a la presión, inerte a los reactivos, lo más transparente posible para microondas e incorporado en un horno microondas. Este tubo de reacción tiene preferiblemente un diámetro de un milímetro a aproximadamente 50 cm, especialmente entre 2 mm y 35 cm como, por ejemplo, entre 5 mm y 15 cm. Por tubos de reacción se entiende aquí recipientes cuya relación de longitud con respecto a diámetro es superior a 5, preferiblemente entre 10 y 100.000, con especial preferencia entre 20 y 10.000 como, por ejemplo, entre 30 y 1.000. En una forma de realización especial, el tubo de reacción está configurado en forma de un tubo de doble camisa por cuya cámara interior y exterior puede conducirse la mezcla de reacción sucesivamente en contracorriente para elevar, por ejemplo, el control de temperatura y la eficiencia energética del procedimiento. A este respecto, como longitud del tubo de reacción debe entenderse el trayecto total recorrido por la mezcla de reacción. El tubo de reacción está rodeado en su longitud por al menos uno, pero preferiblemente varios como, por ejemplo, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho o más radiadores de microondas. La irradiación de microondas se realiza preferiblemente por la camisa del tubo. En otra forma de realización preferida, la irradiación de microondas se realiza mediante al menos una antena por los extremos del tubo. El tubo de reacción está normalmente provisto a la entrada de una bomba de dosificación, así como de un manómetro, y a la salida de un válvula de retención de presión y un intercambiador de calor. Los productos de partida amina y ácido graso, ambos diluidos independientemente entre sí dado el caso con disolvente, se mezclan primero poco antes de la entrada en el tubo de reacción. Además, los productos de partida se añaden preferiblemente al procedimiento según la invención en forma líquida a temperaturas de por debajo de 100°C y preferiblemente entre 10 y 95°C como, por ejemplo, entre 20°C y 50°C. Para esto pueden utilizarse productos de partida de mayor punto de fusión, por ejemplo, en estado fundido o mezclados con disolvente. Si se utiliza un catalizador puede añadirse a uno de los productos de partida o también a la mezcla de productos de partida antes de la entrada en el tubo de reacción.

Mediante la variación de la sección transversal del tubo, la longitud de la zona de irradiación (por ésta se entiende la proporción del tubo de reacción en la que la mezcla de reacción está expuesta a la radiación microondas), la velocidad de flujo, la geometría de los radiadores de microondas, la potencia de microondas irradiada, así como la temperatura alcanzada en esto, las condiciones de reacción se ajustan de forma que la temperatura de reacción máxima se alcance lo más rápidamente posible y el tiempo de permanencia a temperatura máxima permanezca suficientemente corto de forma que aparezcan tan pocas reacciones secundarias o adicionales como sea posible. El reactor de microondas continuo opera preferiblemente en mono-modo o cuasi-monomodo. A este respecto, el tiempo de permanencia en el tubo de reacción se encuentra en general por debajo de 30 minutos, preferiblemente entre 0,01 segundos y 15 minutos, y con especial preferencia entre 0,1 segundos y 5 minutos como, por ejemplo, entre un segundo y 3 minutos. Para completar la reacción, dado el caso después de la refrigeración intermedia, la mezcla de reacción puede pasar varias veces por el reactor. Ha dado un resultado especialmente bueno que el producto de reacción se refrigere inmediatamente después de abandonar el tubo de reacción, por ejemplo, mediante refrigeración de la camisa o descompresión.

A este respecto fue especialmente sorprendente que, a pesar del solo muy corto tiempo de permanencia de la sal de amonio en el campo de microondas en el reactor de flujo pistón continuamente atravesado, tuviera lugar una amidación tan amplia sin formación de cantidades significativas de productos secundarios. Por el contrario, en una reacción correspondiente de estas sales de amonio en un reactor de flujo pistón bajo calentamiento de la camisa térmica sólo se consiguen conversiones bajas en amida. Sin embargo, a este respecto, debido a las temperaturas de la pared extremadamente altas necesarias para conseguir temperaturas de reacción adecuadas, al mismo tiempo se observan en grado considerable reacciones de descomposición de la diamina y la formación de especies coloreadas.

Para completar la reacción, en muchos casos ha dado buen resultado exponer de nuevo el producto bruto obtenido después de eliminar el agua de reacción, así como dado el caso descargar el producto y/o producto secundario, a la irradiación de microondas.

Normalmente, las amidas preparadas mediante la ruta según la invención se producen en una pureza suficiente para el posterior uso. Sin embargo, para requisitos especiales pueden purificarse más adelante según procedimientos de purificación habituales como destilación, recristalización, filtración o procedimientos cromatográficos.

5 Las amidas básicas preparadas según la invención son adecuadas, por ejemplo, para la preparación de compuestos catiónicos y especialmente para la preparación de compuestos de ión bipolar. Así, la cuaternización con halogenuros de alquilo como, por ejemplo, yoduro de metilo, bromuro de metilo, cloruro de metilo, bromuro de bencilo, cloruro de bencilo o sulfato de dimetilo conduce a estructuras catiónicas cuaternarias. Las amidas básicas preparadas según la invención también pueden convertirse en compuestos catiónicos mediante cuaternización oxialquilante. Mediante
10 reacción con agentes alquilantes que llevan grupos ácidos pueden obtenerse estructuras de ión bipolar (betainas). Ejemplos de agentes alquilantes que llevan grupos ácidos adecuados son ácidos halogenoacéticos o sus sales como ácido cloroacético, ácidos halogenoalcanosulfónicos o sus sales como ácido bromoetanosulfónico, así como sulfolanos cíclicos. La oxidación del nitrógeno terciario, por ejemplo, con peróxidos como H₂O₂ conduce a N-óxidos. Todas estas estructuras son tensioactivas y encuentran usos industriales variados, por ejemplo, como materia prima para la preparación de productos de lavado, concentrados de limpieza, detergentes, cosméticos y productos
15 farmacéuticos, como emulsionantes, así como en la industria del petróleo como inhibidores de la corrosión o de hidratos de gases.

El procedimiento según la invención permite una rápida y rentable preparación de amidas de ácidos grasos básicas con altos rendimientos y con alta pureza. La coloración intrínseca medida como índice de color de yodo según DIN
20 6162 de las amidas así preparadas (concentrados) se encuentra por debajo de 5 y frecuentemente por debajo de 4 como, por ejemplo, por debajo de 3,5. A este respecto no se forma ninguna cantidad esencial de productos secundarios. Reacciones rápidas y selectivas de este tipo no pueden alcanzarse según procedimientos clásicos y tampoco eran de esperar solo mediante calentamiento a altas temperaturas. Como las amidas básicas preparadas según el procedimiento según la invención, así como los compuestos derivados de las mismas, además de inherentes al procedimiento, no contienen restos de reactivos de acoplamiento o sus productos adicionales, también
25 pueden utilizarse sin problemas en sectores toxicológicamente sensibles como, por ejemplo, preparaciones cosméticas y farmacéuticas. En la elección de agentes de cuaternización adecuados también es posible proporcionar betainas libres de iones halogenuro que conducen a la corrosión.

Ejemplos

30 Las reacciones bajo irradiación de microondas se realizaron en un reactor de microondas de mono-modo del tipo "Discover" de la empresa CEM a una frecuencia de 2,45 GHz. La refrigeración de los recipientes de reacción se realizó mediante aire a presión. La medición de la temperatura se realizó mediante un sensor de IR en la base de la cubeta. Las mediciones de la temperatura tuvieron que realizarse mediante un sensor de IR en la base de la cubeta debido a las condiciones de presión. Mediante ensayos comparativos con una óptica de fibra de vidrio sumergida en la mezcla de reacción se comprobó que la temperatura en el medio de reacción en el intervalo de temperatura aquí
35 relevante se encuentra aproximadamente 50 a 80°C por encima de la temperatura medida con el sensor de IR en la base de la cubeta.

Las reacciones discontinuamente realizadas se realizaron en cubetas de vidrio resistentes a la presión cerradas con un volumen de 8 ml con agitación magnética. Las reacciones continuamente realizadas se realizaron en cubetas de vidrio resistentes a la presión cilíndricas configuradas como tubo de doble camisa (aproximadamente 10 x 1,5 cm; volumen de reacción aproximadamente 15 ml) con un tubo de entrada interno que terminaba por encima de la base de la cubeta y extracción de producto en el extremo superior de la cubeta.
40

La presión que se formó durante la reacción se limitó a como máximo 20 bar (2 MPa) mediante una válvula de retención de presión y se descomprimió en un recipiente. La sal de amonio se bombeó en la cubeta por el tubo de entrada y el tiempo de permanencia en la zona de irradiación se ajustó mediante modificación de la potencia de la
45 bomba.

La analítica de los productos se realizó mediante espectroscopía de RMN ¹H a 500 MHz en CDCl₃. Las determinaciones del agua se realizaron mediante valoración de Karl-Fischer. El índice de color de yodo se determinó según DIN 6162.

Ejemplo 1: Preparación de N-(3-(N,N-dimetilamino)propil)capronamida

50 Con refrigeración y agitación, 1 g de N,N-dimetilaminopropilamina se mezcló y agitó lentamente con una cantidad equimolar de ácido caproico. Después de reducir la exotermia, la sal de amonio así obtenida se expuso en una cubeta cerrada a una irradiación de microondas de 100 W durante 1 minuto a potencia de refrigeración máxima. Se alcanzó una temperatura de 195°C medida mediante sensor de IR. La presión que se formó durante la reacción alcanzó 15 bar (1,5 MPa).

55 El producto bruto obtenido contuvo como componentes principales 88% de N-{3-(N,N-dimetilamino)propil}capronamida, 7% de agua, así como productos de partida sin reaccionar. Después del secado de

la mezcla de reacción sobre tamiz molecular, nueva irradiación de un minuto con microondas de 100 W y secado sobre tamiz molecular se obtuvo N-(3-(N,N-dimetilamino)propil)capronamida con rendimiento superior al 95%. El índice de color de yodo ascendió a 3,0.

Ejemplo 2: Preparación de N-(3-(N,N-dimetilamino)propil)laurilamida

5 A 50°C, 1,1 g de N,N-dimetilaminopropilamina se mezclaron lentamente con 2,0 g de ácido láurico con agitación y se agitaron. Después de reducir la exotermia, la sal de amonio así obtenida se expuso en una cubeta cerrada a una irradiación de microondas de 150 W durante 1 minuto a potencia de refrigeración máxima. Se alcanzó una temperatura de 150°C medida mediante sensor de IR, ascendiendo la presión a 3,5 bar (0,35 MPa).

10 El producto bruto contuvo como componente principal 90% de N-(3-(N,N-dimetilamino)-propil)laurilamida, así como 5% de agua y productos de partida sin reaccionar. Después del secado de la mezcla de reacción sobre tamiz molecular, nueva irradiación de un minuto con microondas de 100 W y secado sobre tamiz molecular se obtuvo N-(3-(N,N-dimetilamino)propil)laurilamida con rendimiento superior al 96%. El índice de color de yodo ascendió a 1,8.

Ejemplo 3: Preparación de N-(3-(N,N-dimetilamino)propil)caprilamida

15 Con refrigeración y agitación, 1 g de N,N-dimetilaminopropilamina se mezcló y agitó lentamente con un cantidad equimolar de ácido caprílico. Después de reducir la exotermia, la sal de amonio así obtenida se expuso en una cubeta cerrada a una irradiación de microondas de 100 W durante 1 minuto a potencia de refrigeración máxima. Se alcanzó una temperatura de 200°C medida mediante sensor de IR, aumentando la presión a aproximadamente 4 bar (0,4 MPa).

20 El producto bruto contuvo como componente principal 64% de N-(3-(N,N-dimetilamino)-propil)caprilamida, 7% de agua, así como productos de partida sin reaccionar. Después del secado de la mezcla de reacción sobre tamiz molecular, nueva irradiación de un minuto con microondas de 100 W y secado sobre tamiz molecular se obtuvo N-(3-(N,N-dimetilamino)propil)octilamida con rendimiento superior al 94%. El índice de color de yodo ascendió a 2,2.

Ejemplo 4: Preparación continua de N-(3-(N,N-dimetilamino)propil)caprilamida

25 Con refrigeración y agitación, una mezcla de 107 g (1,05 moles) de N,N-dimetilaminopropilamina y 100 g de xileno se mezcló lentamente con 144 g (1 mol) de ácido caprílico. Después de reducir la exotermia, la sal de amonio así obtenida se bombeó continuamente por la entrada de la base mediante la cubeta de vidrio montada en la cavidad de microondas. La capacidad de elevación de la bomba se ajustó a este respecto de forma que el tiempo de permanencia en la cubeta y, por tanto, en la zona de irradiación, ascendiera a aproximadamente 50 segundos. Se trabajó a potencia de refrigeración máxima con una potencia de microondas de 200 W, alcanzándose una temperatura de 190°C medida mediante sensor de IR. Después de abandonar la cubeta de vidrio, la mezcla de reacción se refrigeró a 35°C mediante un condensador Liebig corto.

35 Después de separar el agua de reacción, el producto bruto se bombeó de nuevo como antes por la cubeta de vidrio y a este respecto se expuso de nuevo a radiación microondas. Después de la separación por destilación de xileno, dimetilaminopropilamina y agua de reacción en exceso se obtuvo N-(3-(N,N-dimetilamino)propil)caprilamida con un rendimiento del 92%. El índice de color de yodo ascendió a 1,2.

Ejemplo 5: Preparación continua de amida de ácido N-(3-(N,N-dimetilamino)-propil)-graso de coco

40 Con refrigeración y agitación, 122 g (1,2 moles) de N,N-dimetilaminopropilamina se mezclaron lentamente con 214 g (1 mol) de ácido graso de coco fundido (mezcla de principalmente ácido graso C₁₂ y C₁₄). Después de reducir la exotermia, la sal de amonio así obtenida se bombeó continuamente por la cubeta de vidrio montada en la cavidad de microondas. La capacidad de elevación de la bomba se ajustó a este respecto de forma que el tiempo de permanencia en la cubeta y, por tanto, en la zona de irradiación ascendiera a aproximadamente 60 segundos. Se trabajó a potencia de refrigeración máxima con una potencia de microondas de 200 W, alcanzándose una temperatura de 190°C medida mediante sensor de IR. Después de abandonar la cubeta de vidrio, la mezcla de reacción se refrigeró a 35°C sobre un condensador Liebig corto.

45 Después de separar el agua de reacción, el producto bruto se bombeó de nuevo como antes por la cubeta de vidrio y a este respecto se expuso de nuevo a radiación microondas. Después de la separación por destilación de N,N-dimetilamino-propilamina y agua de reacción en exceso se obtuvo amida de ácido N-(3-(N,N-dimetilamino)propil)-graso de coco con un rendimiento del 96%. El índice de color de yodo ascendió a 0,9.

Ejemplo 6: Preparación continua de amida de ácido N-(3-(N,N-dimetilamino)propil)láurico

50 Con refrigeración y agitación, 102 g (1 mol) de N,N-dimetilaminopropilamina se mezclaron lentamente con 214 g (1 mol) de ácido láurico fundido. Después de reducir la exotermia, la sal de amonio así obtenida se bombeó continuamente por la cubeta de vidrio montada en la cavidad del microondas. La capacidad de elevación de la bomba se ajustó a este respecto de forma que el tiempo de permanencia en la cubeta y, por tanto, en la zona de

irradiación ascendiera a aproximadamente 70 segundos. Se trabajó a potencia de refrigeración máxima con una potencia de microondas de aproximadamente 200 W, alcanzándose una temperatura de 195°C medida mediante sensor de IR. Después de abandonar la cubeta de vidrio, la mezcla de reacción se refrigeró a aproximadamente 70°C (> punto de fusión del producto) sobre un condensador Liebig corto.

- 5 Después de separar el agua de reacción a vacío, el producto bruto se bombeó de nuevo como antes por la cubeta de vidrio y a este respecto se expuso de nuevo a radiación microondas. Después de la separación por destilación de N,N-dimetilaminopropilamina y agua de reacción sin reaccionar se obtuvo amida de ácido N-(3-(N,N-dimetilamino)propil)láurico con un rendimiento del 94%. El índice de color de yodo ascendió a 1,0.

Ejemplo 7: Preparación continua de amida de ácido N-(3-(N,N-dietilamino)propil)láurico

- 10 Con refrigeración y agitación, 133 g (1,02 moles) de N,N-dietilaminopropilamina se mezclaron lentamente con 214 g (1 mol) de ácido láurico fundido. Después de reducir la exotermia, la sal de amonio así obtenida se bombeó continuamente por la cubeta de vidrio montada en la cavidad del microondas. La capacidad de elevación de la bomba se ajustó a este respecto de forma que el tiempo de permanencia en la cubeta y, por tanto, en la zona de irradiación ascendiera a aproximadamente 75 segundos. Se trabajó a potencia de refrigeración máxima con una potencia de microondas de aproximadamente 300 W, alcanzándose una temperatura de 200°C medida mediante sensor de IR. Después de abandonar la cubeta de vidrio, la mezcla de reacción se refrigeró a aproximadamente 70°C (> punto de fusión del producto) sobre un condensador Liebig corto. A continuación, el agua de reacción se eliminó a vacío y el producto bruto se bombeó de nuevo como se ha descrito anteriormente por la cubeta de vidrio y a este respecto se expuso de nuevo a radiación microondas con una potencia de 300 vatios. En total, el proceso se repite tres veces y para terminar todas las porciones de bajo punto de ebullición (principalmente agua de reacción y trazas de N,N-dietilaminopropilamina) se eliminan por destilación a vacío. Se obtuvo amida de ácido N-(3-(N,N-dietilamino)propil)láurico con un rendimiento del 98,5%. El índice de color de yodo ascendió a 1,0.

Ejemplo 8: Preparación de amida de ácido N-(3-(N,N-dimetilamino)propil)graso de coco (ejemplo comparativo)

- 25 En un matraz de tres bocas de 1 litro con separador de agua, agitador KPG y embudo de goteo se dispusieron 214 g (1 mol de amida grasa de coco, mezcla de principalmente ácido graso C₁₂ y C₁₄) y 2 g de ácido metanosulfónico como catalizador, se inertizaron con nitrógeno y se calentaron hasta fundirse. Tan pronto como la masa fundida fue homogénea se añadieron lentamente 113 g (1,1 moles) de dimetilaminopropilamina. A este respecto se produjo un aumento de temperatura muy evidente debido a la reacción de neutralización. Tan pronto como se redujo la reacción exoterma, la mezcla de reacción se calentó hasta reflujó y se eliminó el agua de reacción. La temperatura interna de la mezcla de reacción ascendió a 180 - 185°C a medida que avanzaba la reacción. Después de 15 horas ya no se separó más agua de reacción y la mezcla de reacción se liberó por destilación de la N,N-dimetilaminopropilamina en exceso y el agua de reacción residual.

- 35 Después de la refrigeración se obtuvieron 329 g de amida de ácido N-(3-(N,N-dimetilamino)propil)graso de coco (89% del teórico) con un índice de color de yodo del 7,5.

Ejemplo 9: Preparación continua de amida de ácido N-(3-(N,N-dimetilamino)propil)láurico (ejemplo comparativo)

- 40 Con refrigeración y agitación, 75 g de propanolamina (1 mol) a 40°C se mezclaron lentamente con 214 g (1 mol) de ácido láurico. Después de reducir la exotermia, la sal de amonio así obtenida se bombeó continuamente por la entrada de la base por la cubeta de vidrio resistente a la presión dispuesta en un baño de aceite caliente a 250°C. La capacidad de elevación de la bomba se ajustó a este respecto de forma que el tiempo de permanencia en la cubeta ascendiera a aproximadamente 2 minutos. A este respecto, la temperatura medida en el rebose alcanzó como máximo 175°C. Después de abandonar la cubeta de vidrio, la mezcla de reacción se refrigeró a aproximadamente 70°C sobre un condensador Liebig corto y después se separó a vacío el agua de reacción. Luego sólo se detectaron trazas de agua (< 0,2%) mediante valoración de Karl-Fischer, con lo que el producto bruto se bombeó de nuevo como se ha descrito arriba por la cubeta de vidrio y a este respecto se expuso de nuevo a energía térmica en el transcurso del intervalo de 2 minutos. En el producto reacción sólo pudo detectarse una baja cantidad de propanolamida de ácido láurico de aproximadamente el 4%. Debido a la tasa de conversión muy baja, en el espectro de RMN ¹H no pudieron identificarse productos secundarios.

- 50 Después de la secuencia de reacción usada, la mezcla de reacción poseyó un índice de color de yodo de 5,9.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la preparación de amidas de ácidos grasos básicas convirtiendo al menos una amina, que contiene al menos un grupo amino primario o secundario y al menos un grupo amino terciario, con al menos un ácido graso en una sal de amonio y a continuación convirtiendo más adelante esta sal de amonio con irradiación de microondas en la amida básica.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido graso comprende un resto de hidrocarburo con 1 a 50 átomos de carbono.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el ácido graso comprende un resto de hidrocarburo alifático con 6 a 30 átomos de carbono.
- 4.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el resto de hidrocarburo de ácido graso comprende al menos un sustituyente seleccionado de átomos de halógeno, restos alquilo halogenados, grupos ciano, hidroxialquilo, hidroxilo, metoxi, nitrilo, nitro y ácido sulfónico.
- 5.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el resto de hidrocarburo del ácido graso está saturado.
- 6.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el resto de hidrocarburo del ácido graso comprende al menos un doble enlace.
- 7.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el ácido graso está seleccionado del grupo constituido por ácidos octanoico, decanoico, dodecanoico, tridecanoico, tetradecanoico, 12-metiltridecanoico, pentadecanoico, 13-metiltetradecanoico, 12-metiltetradecanoico, hexadecanoico, 14-metilpentadecanoico, heptadecanoico, metilhexadecanoico, 14-metilhexadecanoico, octadecanoico, iso-octadecanoico, icosanoico, docosanoico y tetracosanoico, miristoleico, palmitoleico, hexadecadienoico, delta-9-cis-heptadecenoico, oleico, petroselínico, vaccénico, linoleico, linolénico, gadoleico, gondoico, icosadienoico, araquidónico, cetoleico, erúcido, docosadienoico, tetracosenoico, ricinoleico, graso de talol, resínico y nafténico.
- 8.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la amina contiene un grupo amino primario.
- 9.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la amina contiene tres o más grupos amino de los que al menos uno es primario, al menos uno secundario y al menos uno terciario.
- 10.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la amina se corresponde con la fórmula
- $$\text{HNR}^1\text{-(A)}_n\text{-Z}$$
- en la que
- R^1 representa hidrógeno, alquilo $C_1\text{-}C_{12}$, cicloalquilo $C_5\text{-}C_{12}$, arilo $C_6\text{-}C_{12}$, aralquilo $C_7\text{-}C_{12}$ o un grupo heteroaromático con 5 a 12 miembros de anillo,
- A representa un resto alquilenos con 1 a 12 átomos de C, un resto cicloalquilenos con 5 a 12 miembros de anillo, un resto arileno con 6 a 12 miembros de anillo o un resto heteroarileno con 5 a 12 miembros de anillo
- n representa 0 ó 1,
- Z representa un grupo de fórmula $\text{-NR}^2\text{R}^3$ o representa un resto de hidrocarburo cíclico que contiene nitrógeno con al menos 5 miembros de anillo y
- R^2 y R^3 representan, independientemente entre sí, restos de hidrocarburo C_1 a C_{20} .
- 11.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la irradiación de microondas se realiza en presencia de un catalizador deshidratante.
- 12.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la irradiación de microondas se realiza en presencia de un disolvente.
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el disolventes presenta un valor de ϵ'' inferior a 10.
- 14.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la irradiación de microondas se realiza a temperaturas inferiores a 300°C.

- 15.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la reacción se realiza a presiones entre 0,1 y 200 bar (0,001 y 20 MPa).
- 16.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la reacción se realiza continuamente mediante irradiación con microondas en un tubo de reacción atravesado por sal de amonio.
- 5 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, en el que el tubo de reacción está constituido por un material transparente a las microondas no metálico.
- 18.- Procedimiento según la reivindicación 16 y/o 17, en el que el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en el tubo de reacción asciende a menos de 30 minutos.
- 10 19.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 16 a 18, en el que el tubo de reacción posee una relación de longitud con respecto a diámetro de al menos 5.