

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 347**

51 Int. Cl.:

C07C 233/18 (2006.01)

C07C 231/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2007 E 07818754 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2079680**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de alcanolamidas de ácidos grasos**

30 Prioridad:

09.10.2006 DE 102006047615

27.11.2006 DE 102006055856

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

18.08.2015

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;
KLUG, PETER;
LERCH, ALEXANDER;
KAYSER, CHRISTOPH;
RITTER, HELMUT y
SCHMITZ, SARAH**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 543 347 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 alcanolamidas de ácidos grasos

5 Unos derivados de ácidos grasos, que llevan grupos funcionales con un carácter hidrófilo, encuentran una extensa utilización como sustancias tensioactivas. Una importante clase de tales sustancias tensioactivas la constituyen unos compuestos anfífilos no iónicos, que se emplean en gran medida como agentes emulsionantes, agentes protectores contra la corrosión, o agentes lubricantes y de refrigeración en la elaboración de metales, como aditivos para generar el carácter lubricante en la industria de los aceites minerales, al igual que también como materias primas para la producción de agentes de lavado, concentrados de agentes de limpieza, detergentes, así como productos cosméticos y farmacéuticos.

15 Presentan un interés especial en este caso en particular aquellas alcanolamidas de ácidos grasos, que llevan por lo menos un radical alquilo unido a través de un grupo de amida, que por su parte está sustituido con por lo menos un grupo hidroxilo que confiere un carácter hidrófilo. Éste se puede derivatizar también ulteriormente antes de la utilización propiamente dicha, por ejemplo mediante una conversión química con unos óxidos de alquileo tales como el óxido de etileno, propileno o butileno, o respectivamente mediante una oxidación con unos adecuados agentes oxidantes. Tales amidas tienen, en comparación con los correspondientes ésteres, una estabilidad frente a la hidrólisis fuertemente aumentada.

20 Con el fin de satisfacer la creciente necesidad de unos usos ya existentes y otros nuevos, se desarrollaron diferentes métodos para la preparación de unas amidas de ácidos grasos que llevan grupos hidroxilo. En el caso de la preparación de tales amidas, hasta ahora se estaba recurriendo a unos procedimientos de preparación con grandes costos y/o de larga duración, a fin de conseguir un rendimiento comercialmente interesante. Los procedimientos de preparación habituales requieren unos derivados de ácidos carboxílicos activados, tales como, por ejemplo, unos anhídridos de ácidos, unos halogenuros de ácidos tales como unos cloruros de ácidos, o unos ésteres, que se hacen reaccionar con unas aminas que llevan grupos hidroxilo, que en el presente caso se designarán en lo sucesivo como alcanolaminas, o respectivamente una activación *in situ* de los reaccionantes mediante el empleo de unos reactivos de acoplamiento tales como, por ejemplo, la N,N'-diciclohexil-carbodiimida. En el caso de estos procedimientos de preparación resultan en parte unas grandes cantidades de unos productos secundarios indeseados tales como unos alcoholes, unos ácidos y unas sales, que se tienen que separar con respecto del producto principal y evacuar como desechos. Sin embargo, también los restos de estos productos auxiliares y secundarios, que quedan en los productos principales, pueden dar lugar en parte a unos efectos muy indeseados. Así, por ejemplo, los iones de halogenuros así como también ciertos ácidos conducen a una corrosión; los reactivos de acoplamiento así como los productos secundarios que se forman por ellos son parcialmente tóxicos, sensibilizadores o incluso carcinógenos.

35 La condensación térmica directa de un ácido carboxílico y de una alcanolamina no conduce a resultados satisfactorios de ningún tipo, puesto que diferentes reacciones secundarias disminuyen el rendimiento y perjudican en parte también a las propiedades de los productos. En este contexto es problemática, por una parte, la bifuncionalidad de las alcanolaminas que, junto a la formación de amidas, da lugar en considerable medida a la formación de ésteres. Puesto que los ésteres de alcanolaminas tienen otras propiedades distintas, tales como, por ejemplo, una estabilidad frente a la hidrólisis manifiestamente más pequeña y una solubilidad en agua más pequeña, en la mayoría de los usos ellos son indeseados como productos secundarios. Además de esto, unas éster-amidas, en las que están acilados tanto el grupo amino como también el grupo hidroxilo, conducen en unas soluciones de agentes tensioactivos a unos enturbiamientos indeseados. Ciertamente, la porción de éster puede ser transformada en unas amidas, por lo menos parcialmente mediante un tratamiento térmico, siendo perjudicados, sin embargo, a causa de los largos períodos de tiempo de reacción que son necesarios para ello, muy frecuentemente el color y el olor de las alcanolamidas que han sido preparadas de esta manera. No obstante, una separación de las porciones de ésteres así como también de las porciones de éster-amidas es solamente difícil o incluso imposible en absoluto, debido a las propiedades físicas, que son muy similares en la mayoría de los casos. Como otras reacciones secundarias indeseadas se observan, por ejemplo, una descarboxilación del ácido carboxílico y unas reacciones de oxidación así como también de eliminación del grupo amino durante el largo calentamiento que es necesario para la consecución de unos altos grados de conversión. Por regla general, estas reacciones secundarias conducen a unos productos secundarios coloreados y, en particular, no es posible producir unos productos incoloros deseados para unos usos cosméticos que tengan unos índices cromáticos según Hazen (de acuerdo con la norma DIN/ISO 6271) de, por ejemplo, menos que 250. Lo citado en último lugar requiere unas etapas de procedimiento adicionales, tales como por ejemplo el blanqueo, que, sin embargo, requiere por su parte la adición de otras sustancias auxiliares, y frecuentemente conduce a un perjuicio, asimismo indeseado, del olor de las amidas o a unos productos secundarios indeseados tales como unos peróxidos y sus productos de degradación.

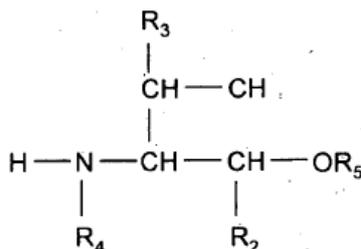
60 Un enfoque más reciente para la síntesis de amidas es la conversión química, apoyada por microondas, de unos ácidos carboxílicos con unas aminas para dar unas amidas. Así, Gelens y colaboradores, Tetrahedron Letters 2005, 46(21), 3751-3754, divulgan un gran número de amidas, que habían sido sintetizadas mediando toma de ayuda de una radiación de microondas. Entre ellas se cuenta también la monoetanolamida del ácido benzoico, que se obtiene

con un rendimiento de 66 %.

Massicot y colaboradores, Synthesis 2001 (16), 2441-2444, describen la síntesis de unas diamidas del ácido tartárico, alcanzándose un rendimiento de 68 % de la diamida.

5 El documento de solicitud de patente europea EP-A-0 884 305 divulga la amidación del 2-amino-octadecanodiol-1,3 con el ácido 2-hidroxiesteárico mediando una irradiación con microondas, formándose unas ceramidas en un rendimiento de aprox. 70 %.

10 El documento de patente de los EE.UU. US-6017426 divulga unos productos de reacción de unos ácidos grasos con unas aminas de la fórmula:



mediante el recurso de que un aminoalcohol se hace reaccionar con un ácido carboxílico mediando una irradiación con microondas.

15 Martinez-Palou, R. y colaboradores, Synlett, n° 12, 2003, páginas 1847-1849 describen la síntesis de unas 2-alkil-1-(2-hidroxiethyl)-2-imidazolininas de cadenas largas y de sus compuestos precursores (amidas) mediante una reacción entre la aminoetilanolamina y un ácido graso en presencia de CaO mediando una irradiación con microondas.

20 Plantier-Royon, R.: C.R. Chimie, 2004, páginas 119 - 123, XP002466233 enseña un procedimiento para la preparación de unas diamidas del ácido tartárico mediante una irradiación con microondas.

25 Un aumento adicional del grado de conversión en el caso de la amidación del ácido benzoico o respectivamente de unos ácidos hidroxicarboxílicos y de unas alcanolaminas no aparece como posible pasando por la vía de la irradiación con microondas debido a las eliminaciones (la descarboxilación del ácido benzoico; la separación de agua a partir de unos ácidos hidroxicarboxílicos) que aparecen como una reacción secundaria. En este caso, estas reacciones secundarias son especialmente desventajosas desde unos aspectos tanto comerciales así como también ecológicos, puesto que los productos secundarios que se forman en este caso, no pueden ser reciclados al proceso sino que tienen que ser separados y evacuados como desechos de un modo costoso.

30 Una misión del presente invento fue encontrar un procedimiento para la preparación de unas alcanolamidas de ácidos grasos, en cuyo caso unos ácidos grasos y unas aminas portadoras de grupos hidroxilo, se puedan hacer reaccionar directamente y en unos rendimientos altos, es decir hasta cuantitativos, para dar unas alcanolamidas de ácidos grasos. Por lo demás, en este caso no deben de resultar ningunas cantidades algunas o respectivamente deben de resultar sólo unas cantidades insignificantes de unos productos secundarios tales como en particular unas parafinas y/o unas olefinas. Por lo demás, en este caso deben de resultar unas alcanolamidas de ácidos grasos con una coloración propia lo más pequeña que sea posible.

40 De manera sorprendente, se encontró que se pueden preparar en altos rendimientos unas alcanolamidas de ácidos grasos mediante una irradiación con microondas de unas sales de amonio, que se derivan de unas aminas, que llevan por lo menos un grupo amino primario o secundario y por lo menos un grupo hidroxilo, y de unos ácidos grasos. De manera sorprendente, en este caso no aparece prácticamente ninguna descarboxilación del ácido graso ni ninguna formación de ésteres, que sea digna de mención. Por lo demás, las amidas de ácidos grasos no muestran prácticamente ninguna coloración propia.

45 Es objeto del invento un procedimiento para la preparación de unas alcanolamidas de ácidos grasos, en el que se hace reaccionar por lo menos una amina, que contiene por lo menos un grupo amino secundario y por lo menos un grupo hidroxilo, correspondiendo la amina a la fórmula



50 en la que
 R^1 representa un grupo de la fórmula $-(B-O)_m-H$
 B representa un radical alquileo con 2 hasta 10 átomos de C,
 m representa un número de 1 a 500 y
 R^2 representa R^1 o un radical hidrocarbilo con 1 hasta 50 átomos de C, el cual puede contener unos
 55 heteroátomos así como unos sustituyentes,

con por lo menos un ácido graso para dar una sal de amonio, y esta sal de amonio se convierte químicamente a continuación mediando una irradiación con microondas en la alcanolamida.

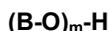
5 Por el concepto de "alcanolamidas" se entienden unas amidas, que se derivan de unos ácidos grasos, y cuyo átomo de nitrógeno de amida lleva por lo menos un radical hidrocarbilo que está sustituido con por lo menos un grupo hidroxilo. Unas amidas de ácidos grasos que están exentas de iones de halogenuro no contienen ninguna cantidad de estos iones que vaya más allá que las cantidades ubiunitarias de iones de halogenuro.

10 El concepto del "ácido graso" se utiliza en este contexto en el sentido de un ácido monocarboxílico alifático. Por el concepto de "ácidos grasos" se entienden de manera preferida unos ácidos carboxílicos, que llevan un radical hidrocarbilo con 1 hasta 50 átomos de C. Unos ácidos grasos preferidos tienen de 4 a 50, en particular de 6 a 30 y especialmente de 8 a 24 átomos de C, tal como por ejemplo de 12 a 18 átomos de C. Ellos pueden ser de origen natural o sintético. Ellos pueden contener unos sustituyentes tales como, por ejemplo, unos átomos de halógeno, unos radicales alquilo halogenados, o unos grupos ciano, hidroxialquilo, metoxi, nitrilo, nitro y/o de ácido sulfónico, con la condición de que éstos han de ser estables en las condiciones de reacción y no han de participar en reacciones secundarias de ningún tipo, tales como por ejemplo unas reacciones de eliminación. De manera preferida, los radicales hidrocarbilo se componen solamente de carbono e hidrógeno. Unos radicales hidrocarbilo alifáticos especialmente preferidos pueden ser lineales, ramificados o cíclicos así como saturados o insaturados. Si ellos son insaturados, entonces ellos pueden contener uno o varios, tal como por ejemplo dos, tres o más enlaces dobles. De manera preferida, no se encuentra ningún enlace doble en la posición α,β con respecto del grupo carboxilo. Así, el procedimiento conforme al invento se ha acreditado en particular para la preparación de unas alcanolamidas de unos ácidos grasos insaturados múltiples veces, puesto que no son atacados los enlaces dobles de los ácidos grasos insaturados. Unos ácidos grasos adecuados son, por ejemplo, los ácidos octanoico, decanoico, dodecanoico, tridecanoico, tetradecanoico, 12-metil-tridecanoico, pentadecanoico, 13-metil-tetradecanoico, 12-metil-tetradecanoico, hexadecanoico, 14-metil-pentadecanoico, heptadecanoico, 15-metil-hexadecanoico, 14-metil-hexadecanoico, octadecanoico, iso-octadecanoico, icosanoico, docosanoico y tetracosanoico, así como los ácidos miristoleico, palmitoleico, hexadecadienoico, delta-9-cis-heptadecenoico, oleico, petrosélico, vaccénico, linoleico, linoléico, gadoleico, gondoico, icosadienoico, araquidónico, cetoleico, erúcico, docosadienoico y tetracosenoico, así como el ácido ricinoleico. Por lo demás, son adecuadas unas mezclas de ácidos grasos que se han obtenido a partir de unas grasas y unos aceites naturales, tales como, por ejemplo, los aceites de semillas de algodón, de coco, de cacahuete, de cártamo, de maíz, de pepita de palma, de colza, de ricino, de oliva, de semillas de mostaza, de soja o de girasol, así como a partir de los aceites de sebo, de huesos y de pescado. Como ácidos grasos o respectivamente mezclas de ácidos grasos para el procedimiento conforme al invento se adecuan asimismo un ácido graso de aceite de tall así como unos ácidos resínicos y nafténicos.

35 Unas alcanolaminas apropiadas conforme al invento poseen por lo menos un grupo amino secundario, es decir que por lo menos un grupo amino lleva dos átomos de hidrógeno. Por lo demás, por lo menos un radical alquilo lleva por lo menos un grupo hidroxilo. Unas aminas preferidas corresponden a la fórmula



40 en la que R^1 representa un grupo de la fórmula



45 en la que B representa un radical alquileo con 2 hasta 10 átomos de C y m representa un número de 1 a 500.
 R^2 representa R^1 o un radical hidrocarbilo con 1 hasta 50 átomos de C.

50 Para el caso de que también R^2 represente R^1 , se prefieren unas aminas que llevan en total a lo sumo 5 y en particular 1, 2 ó 3 grupos hidroxilo.

55 De manera preferida, B representa un radical alquileo lineal o ramificado con 2 hasta 5 átomos de C, de manera especialmente preferida un radical alquileo lineal o ramificado con 2 ó 3 átomos de C y en particular un grupo de la fórmula $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ y/o $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$.

60 De manera preferida, m representa un número comprendido entre 2 y 300 y en particular un número comprendido entre 3 y 100. En una forma especialmente preferida de realización, m representa 1 ó 2. En el caso de unas cadenas de alcoxi con $m \geq 3$ y en particular con $m \geq 5$, se puede tratar de una cadena de un polímero de bloques, que contiene unos bloques alternantes de diferentes unidades de alcoxi, de manera preferida unidades de etoxi y propoxi. En este caso, se puede tratar también de una cadena con una sucesión estadística de las unidades de alcoxi, o se puede tratar de un homopolímero.

En una forma preferida de realización, R^2 representa hidrógeno, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, alqueno de $\text{C}_2\text{-C}_{30}$, cicloalquilo

de C₅-C₁₂, arilo de C₆-C₁₂, aralkilo de C₇-C₃₀ o un grupo heteroaromático con 5 hasta 12 miembros del anillo. Los radicales hidrocarbilo pueden contener unos heteroátomos tales como, por ejemplo, los de oxígeno y/o nitrógeno, así como eventualmente unos sustituyentes tales como, por ejemplo, unos átomos de halógeno, unos radicales alquilo halogenados, o unos grupos nitro, ciano, nitrilo y/o amino. De manera preferida, R² representa unos radicales alquilo con 1 hasta 18 átomos de C, en particular con 1 hasta 8 átomos de C, y unos radicales alqueno con 2 hasta 18 átomos de C, en particular con 2 hasta 8 átomos de C. Estos radicales alquilo y alqueno pueden ser lineales o ramificados. Unos adecuados radicales alquilo y alqueno son, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, hexilo, ciclohexilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, iso-estearilo y oleilo.

En otra forma especialmente preferida de realización, R² representa un radical alquilo con 1 hasta 4 átomos de C, tal como, por ejemplo, metilo o etilo.

El procedimiento conforme al invento se adecua de manera preferida para la preparación de unas (alcanol)amidas de ácidos grasos, en las que R² representa un grupo de la fórmula -(B-O)_m-H, en la que los significados de B y m en R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes. En particular, en este caso los significados de R¹ y R² son iguales.

Ejemplos de unas adecuadas alcanolaminas son el 3-amino-1-propanol, el N-metil-aminoetanol, el N-etil-aminoetanol, la N-butil-etanolamina, la N-metil-isopropanolamina, el 2-(2-amino-etoxi)etanol, el 2-amino-2-metil-1-propanol, el 3-amino-2,2-dimetil-1-propanol, el 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol, la dietanolamina, la dipropanolamina, la diisopropanolamina, la di(dietilenglicol)amina, la N-(2-amino-etil)etanolamina, así como unas poli(éter)aminas tales como una poli(etilenglicol)amina y una poli(propilenglicol)amina con en cada caso 4 hasta 50 unidades de óxido de alqueno.

El procedimiento se adecua en particular para la preparación de la monoetanolamida del ácido láurico, la dietanolamida del ácido láurico, la diglicolamida de ácido láurico, la monoetanolamida de un ácido graso de coco, la dietanolamida de un ácido graso de coco, la diglicolamida de un ácido graso de coco, la monoetanolamida del ácido esteárico, la dietanolamida del ácido esteárico, la diglicolamida del ácido esteárico, la monoetanolamida de un ácido graso de aceite de tall, la dietanolamida de un ácido graso de aceite de tall y la diglicolamida de un ácido graso de aceite de tall.

Las alcanolamidas que se preparan conforme al invento contienen, referido a la totalidad de los ácidos grasos y de los derivados de ácidos grasos que están presentes, de manera preferida menos que 5 % en moles, especialmente menos que 2 % en moles y en particular no contienen prácticamente ningún éster ni ninguna éster-amida que resulte de la acilación del grupo hidroxilo de la alcanolamina. Por el concepto de "no contiene prácticamente ningún éster ni ningún éster de alcanolamina" se entienden unas alcanolamidas, cuyo contenido de ésteres y éster-amidas se sitúa por debajo de 1 % en moles y no se puede detectar con unos usuales procedimientos de análisis tales como, por ejemplo, una espectroscopía de ¹H-RMN.

El índice cromático según Hazen de las alcanolamidas que se preparan conforme al invento se sitúa, referido a un 100 % de la sustancia activa, de manera preferida por debajo de 150 y en particular por debajo de 100.

El contenido total en cuanto a ésteres y éster-amidas de las alcanolamidas que se preparan conforme al invento se sitúa de manera preferida por debajo de 2 % en moles, tal como, por ejemplo, por debajo de 1 % en moles.

En el procedimiento conforme al invento, el ácido graso y la amina se pueden hacer reaccionar entre sí en unas relaciones arbitrarias. De manera preferida, la conversión química se efectúa con unas relaciones molares entre el ácido graso y la amina de 10:1 a 1:10, de manera preferida de 2:1 a 1:2, especialmente de 1:1,2 a 1,2:1 y en particular en una relación equimolar.

En muchos casos, se ha acreditado como ventajoso trabajar con un pequeño exceso de la amina, es decir en unas relaciones molares de la amina al ácido graso de por lo menos 1,01 : 1,00 y en particular entre 1,02 : 1,00 y 1,3 : 1,0, tal como, por ejemplo, entre 1,05 : 1,0 y 1,1 : 1. En este caso, el ácido graso se convierte químicamente de manera prácticamente cuantitativa en la alcanolamida. Este procedimiento es especialmente ventajoso cuando la alcanolamina empleada, que lleva por lo menos un grupo primario y/o secundario y por lo menos un grupo hidroxilo, es fácilmente volátil. En este contexto el concepto "fácilmente volátil" quiere decir que la amina posee un punto de ebullición a la presión normal que está situado de manera preferida por debajo de 200°C, tal como, por ejemplo, por debajo de 150°C, y que por consiguiente se puede separar por destilación con respecto de la amida.

La preparación conforme al invento de las amidas se efectúa mediante una conversión química del ácido graso y de la alcanolamina en la sal de amonio y una subsiguiente irradiación de la sal con microondas. La sal de amonio se produce en este caso de manera preferida *in-situ* y no se aísla. De manera preferida, el aumento de temperaturas, que está condicionado por la irradiación con microondas, se limita a como máximo 300°C mediante una regulación de la intensidad de las microondas y/o mediante una refrigeración del recipiente de reacción. Se ha acreditado especialmente la realización de la conversión química a unas temperaturas situadas entre 100 y como máximo

250°C y especialmente entre 120 y como máximo 200°C, tal como, por ejemplo, a unas temperaturas situadas entre 125 y 180°C.

La duración de la irradiación con microondas depende de diversos factores, tales como el volumen de reacción, la geometría del recinto de reacción y el deseado grado de conversión. Usualmente, la irradiación con microondas se lleva a cabo en el transcurso de un período de tiempo de menos que 30 minutos, de manera preferida de entre 0,01 segundos y 15 minutos, de manera especialmente preferida de entre 0,1 segundos y 10 minutos y en particular de entre un segundo y 5 minutos, tal como, por ejemplo, de entre 5 segundos y 2 minutos. La intensidad (potencia) de la radiación de microondas se ajusta en este caso de tal manera que el material de reacción alcance la temperatura de reacción pretendida en un período de tiempo lo más breve que sea posible. Para el mantenimiento subsiguiente de la temperatura el material de reacción, se puede irradiar adicionalmente con una potencia reducida y/o pulsada. Para respetar la temperatura máxima al mismo tiempo que una irradiación con microondas lo más grande que sea posible se ha acreditado el recurso de refrigerar el material de reacción, por ejemplo, mediante una camisa de refrigeración, o unos tubos de refrigeración que se encuentran en el recinto de reacción, mediante una refrigeración intermitente entre las diferentes zonas de irradiación y/o mediante una refrigeración por ebullición a través de unos intercambiadores de calor externos. En una forma de realización preferida, el producto de reacción, directamente después de haberse terminado la irradiación con microondas, es enfriado del modo más rápido que sea posible a unas temperaturas situadas por debajo de 120°C, de manera especialmente preferida por debajo de 100°C y especialmente por debajo de 60°C.

De manera preferida, la reacción se lleva a cabo a unas presiones comprendidas entre 10^4 y $2 \cdot 10^7$ Pa, de manera especialmente preferida entre 10^5 Pa (a la presión atmosférica) y $5 \cdot 10^6$ Pa. Se ha acreditado especialmente el recurso de trabajar dentro de unos recipientes cerrados, en los que se trabaja por encima del punto de ebullición de los eductos (productos de partida) o respectivamente de los productos, del disolvente que está eventualmente presente, y/o del agua de reacción que se ha formado durante la reacción. Usualmente, la presión que se ajusta a causa del calentamiento de la tanda de reacción es suficiente para la realización exitosa del procedimiento conforme al invento. No obstante, se puede trabajar también bajo una presión elevada y/o mediante la aplicación de un cierto perfil de presiones. En otra variante preferida del procedimiento conforme al invento, se trabaja bajo la presión atmosférica, tal como ésta se ajusta por ejemplo en el recipiente abierto.

Para la evitación de unas reacciones secundarias y para la preparación de unos productos que estén lo más puros que sea posible, se ha acreditado el recurso de llevar a cabo el procedimiento conforme al invento en presencia de un gas protector inerte tal como, por ejemplo, el nitrógeno, el argón o el helio.

En una forma preferida de realización, para la aceleración o respectivamente para la compleción de la reacción, se trabaja en presencia de unos catalizadores deshidratantes. De manera preferida, en este caso se trabaja en presencia de un catalizador inorgánico, orgánico metálico u orgánico de carácter ácido, o de unas mezclas de varios de estos catalizadores.

Como catalizadores inorgánicos de carácter ácido, dentro del sentido del presente invento se han de mencionar, por ejemplo, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, un ácido fosfónico, el ácido hipofosforoso, el sulfato de aluminio hidrato, un alumbre, un gel de sílice de carácter ácido y un hidróxido de aluminio de carácter ácido. Por lo demás, por ejemplo, unos compuestos de aluminio de la fórmula general $\text{Al}(\text{OR}^5)_3$ y unos titanatos de la fórmula general $\text{Ti}(\text{OR}^5)_4$ se pueden emplear como catalizadores inorgánicos de carácter ácido, pudiendo los radicales R^5 ser en cada caso iguales o diferentes, y siendo escogidos independientemente unos de otros entre el conjunto formado por unos radicales alquilo de 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-dimetil-propilo, iso-amilo, n-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etil-hexilo, n-nonilo o n-decilo, unos radicales cicloalquilo de C_3 - C_{12} , por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren los radicales ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo. De manera preferida, los radicales R^5 en $\text{Al}(\text{OR}^5)_3$ o respectivamente $\text{Ti}(\text{OR}^5)_4$ son en cada caso iguales y se escogen entre el conjunto formado por isopropilo, butilo y 2-etil-hexilo.

Unos preferidos catalizadores orgánicos metálicos de carácter ácido se escogen, por ejemplo, entre el conjunto formado por los óxidos de dialquil-estaño $(\text{R}^5)_2\text{SnO}$, siendo definido R^5 tal como se ha señalado anteriormente. Un representante especialmente preferido de unos catalizadores orgánicos metálicos de carácter ácido es el óxido de di-n-butil-estaño, que es obtenible comercialmente en forma del denominado oxo-estaño o en forma de las marcas Fascat®.

Unos preferidos catalizadores orgánicos de carácter ácido son unos compuestos orgánicos de carácter ácido con, por ejemplo, unos grupos de fosfatos, unos grupos de ácidos sulfónicos, unos grupos de sulfatos o unos grupos de ácidos fosfónicos. Unos ácidos sulfónicos especialmente preferidos contienen por lo menos un grupo de ácido sulfónico y por lo menos un radical hidrocarbilo saturado o insaturado, lineal, ramificado y/o cíclico con 1 hasta 40 átomos de C, y de manera preferida con 3 hasta 24 átomos de C. Son particularmente preferidos unos ácidos sulfónicos aromáticos y especialmente unos ácidos monosulfónicos alquil-aromáticos con uno o varios radicales

alquilo de C₁-C₂₈ y en particular los que tienen unos radicales alquilo de C₃-C₂₂. Unos ejemplos adecuados son el ácido metanosulfónico, el ácido butanosulfónico, el ácido bencenosulfónico, el ácido p-toluenosulfónico, el ácido xilenosulfónico, el ácido 2-mesitilenosulfónico, el ácido 4-etil-bencenosulfónico, el ácido isopropilbencenosulfónico, el ácido 4-butil-bencenosulfónico, el ácido 4-octil-bencenosulfónico; el ácido dodecil-bencenosulfónico, el ácido didodecil-bencenosulfónico y el ácido naftalenosulfónico. También unos intercambiadores de iones de carácter ácido se pueden emplear como catalizadores orgánicos de carácter ácido, por ejemplo unas resinas de poli(estireno) que contienen grupos de ácidos sulfónicos, las cuales están reticuladas con aproximadamente 2 % en moles de divinilbenceno.

Se prefieren especialmente para la realización del procedimiento conforme al invento el ácido bórico, el ácido fosfórico, un ácido polifosfórico y unos ácidos poli(estirenosulfónicos). Se prefieren en particular unos titanatos de la fórmula general Ti(OR)⁵₄ y especialmente el tetrabutolato de titanio y el tetraisopropilato de titanio.

Si se desea emplear unos catalizadores inorgánicos, orgánicos metálicos u orgánicos de carácter ácido, entonces se empleará conforme al invento de 0,01 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,02 a 2 % en peso de un catalizador. En una forma especialmente preferida de realización se trabajará sin ningún catalizador.

En otra forma preferida de realización, la irradiación con microondas se lleva a cabo en presencia de unos catalizadores sólidos de carácter ácido. En este caso, el catalizador sólido se suspende en la sal de amonio reunida eventualmente con un disolvente o, en el caso de unos procedimientos continuos, de manera ventajosa la sal de amonio reunida eventualmente con un disolvente, se conduce a través de un catalizador de lecho sólido y se somete a una irradiación con microondas. Unos catalizadores sólidos adecuados son, por ejemplo, unas zeolitas, un gel de sílice, una montmorillonita, y unos ácidos poli(estirenosulfónicos) (parcialmente) reticulados, los/las cuales se pueden haber impregnado eventualmente con unas sales metálicas catalíticamente activas. Unos adecuados intercambiadores de iones de carácter ácido, que están constituidos sobre la base de unos ácidos poli(estirenosulfónicos), que se pueden emplear como catalizadores en fase sólida, son obtenibles, por ejemplo, de la entidad Rohm & Haas bajo la denominación de marca Amberlyst®.

Se ha acreditado especialmente el recurso de trabajar en presencia de unos disolventes a fin, por ejemplo, de disminuir la viscosidad del medio de reacción, fluidizar la mezcla de reacción, siempre y cuando que ésta sea heterogénea, y/o mejorar la evacuación del calor por ejemplo mediante una refrigeración por ebullición. Para esto, en principio se pueden emplear todos los disolventes, que sean inertes en las condiciones de reacción usadas y que no reaccionen con los eductos ni respectivamente con los productos formados. Un factor importante en el caso de la elección de unos disolventes adecuados es la polaridad de éstos, que determina, por una parte, las propiedades de disolución y, por otra parte, la magnitud de la interacción con una radiación de microondas. Un factor especialmente importante en el caso de la elección de unos disolventes adecuados es la pérdida dieléctrica ε" de éstos. La pérdida dieléctrica ε" describe la proporción de la radiación de microondas que es transformada en calor en el caso de la interacción de una sustancia con una radiación de microondas. El valor citado en último lugar se ha acreditado como un criterio especialmente importante para la idoneidad de un disolvente para la realización del procedimiento conforme al invento. Se ha acreditado especialmente el recurso de trabajar en el seno de unos disolventes, que muestran una absorción de las microondas lo más pequeña que sea posible y que, por consiguiente, proporcionan solamente una pequeña aportación al calentamiento del sistema de reacción. Unos disolventes preferidos para el procedimiento conforme al invento poseen una pérdida dieléctrica ε" medida a la temperatura ambiente y a 2.450 MHz, de menos que 10, y de manera preferida de menos que 1, tal como, por ejemplo, de menos que 0,5. Una recopilación acerca de la pérdida dieléctrica de diferentes disolventes se encuentra por ejemplo en la cita bibliográfica "Microwave Synthesis" (Síntesis con microondas) de B. L. Hayes, CEM Publishing 2002. Para el procedimiento conforme al invento son adecuados en particular unos disolventes con unos valores de ε" que están situados por debajo de 10, tales como la N-metil-pirrolidona, la N,N-dimetil-formamida o la acetona, y en particular unos disolventes con unos valores de ε" que están situados por debajo de 1. Unos ejemplos de unos disolventes especialmente preferidos con unos valores de ε" que están situados por debajo de 1 son unos hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos, tales como por ejemplo el tolueno, el xileno, el etilbenceno, la tetralina, el hexano, el ciclohexano, el decano, el pentadecano, la decalina así como unas mezclas comerciales de hidrocarburos tales como unas fracciones de bencina, un queroseno, un Solvent Naptha, y los tipos Shellsol® AB, Solvesso® 150, Solvesso® 200, Exxsol®, Isopar® y Shellsol®. Unas mezclas de disolventes, que tienen unos valores de ε" que están situados de manera preferida por debajo de 10 y especialmente por debajo de 1, son igualmente preferidas para la realización del procedimiento conforme al invento. En principio, el procedimiento conforme al invento se puede realizar también en el seno de unos disolventes con unos valores de ε" de 10 y más altos, pero esto requiere unas medidas técnicas especiales para el mantenimiento de la temperatura máxima y conduce frecuentemente a unos rendimientos disminuidos. Siempre y cuando que se trabaje en presencia de unos disolventes, la proporción de éstos en la mezcla de reacción está situada de manera preferida entre 2 y 95 % en peso, de manera especialmente preferida entre 5 y 90 % en peso, y en particular entre 10 y 75 % en peso, tal como, por ejemplo, entre 30 y 60 % en peso. De manera especialmente preferida, la reacción se lleva a cabo en ausencia de disolventes.

La irradiación con microondas se lleva a cabo usualmente en unos aparatos, que poseen un recinto de reacción

hecho a base de un material que es amplísimamente transparente para las microondas, en el que la radiación de microondas, que se produce en un generador de microondas, es acoplada a través de unos apropiados sistemas de antenas. Los generadores de microondas, tales como por ejemplo el Magnetron y el Klystron son conocidos por un experto en la especialidad.

5 Por el concepto de "microondas" se designan unos rayos electromagnéticos con una longitud de onda situada entre aproximadamente 1 cm y 1 m, y con unas frecuencias situadas entre aproximadamente 300 MHz y 30 GHz. Este intervalo de frecuencias es adecuado en principio para el procedimiento conforme al invento. De manera preferida, para el procedimiento conforme al invento se utiliza una radiación de microondas con las frecuencias permitidas para
10 unos usos industriales, científicos y médicos, de 915 MHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz o 27,12 GHz. Se puede trabajar tanto en la modalidad monomodal o respectivamente casi monomodal así como también en la modalidad multimodal. En el caso de la modalidad monomodal que plantea unos requisitos elevados a la geometría y al tamaño del equipo y del recinto de reacción, se produce en este caso una densidad de energía muy alta por medio de una onda estacionaria, en particular junto a su punto máximo. En el caso de la modalidad multimodal, por el contrario, todo el
15 recinto de reacción es irradiado de un modo ampliamente homogéneo, lo que hace posible, por ejemplo, unos volúmenes más grandes de reacción.

La potencia de microondas que debe de ser irradiada dentro del recipiente de reacción para la realización del procedimiento conforme al invento es dependiente en particular de la geometría del recinto de reacción y, por
20 consiguiente, del volumen de reacción así como de la duración de la necesaria irradiación. Ella se sitúa usualmente entre 100 W y varios cientos (100) de kW, y en particular entre 200 W y 100 kW, tal como por ejemplo entre 500 KW y 70 kW. Ella puede ser aplicada junto a uno o a varios lugares del reactor. Ella puede ser producida por medio de uno o varios generadores de microondas.

25 La reacción se puede llevar a cabo de una manera discontinua en un procedimiento por tandas o, preferiblemente, de una manera continua, por ejemplo, en un tubo de circulación. Ella se puede llevar a cabo además en unos procesos semi-continuos tal como, por ejemplo, en unos reactores con sistema de agitación o en unos reactores de cascada, que se hacen funcionar de una manera continua. En una forma de realización preferida, la reacción se
30 lleva a cabo en un recipiente cerrado, conduciendo a una acumulación de la presión el condensado que se forma así como eventualmente los eductos y, siempre y cuando que esté presente, el disolvente. Después de haberse terminado la reacción, la sobrepresión se puede utilizar mediante una descompresión para la volatilización y la separación del agua de reacción y eventualmente del disolvente así como de los eductos en exceso y/o para el enfriamiento del producto de reacción. En otra forma de realización, el agua de reacción que se ha formado es separada, después del enfriamiento y/o de la descompresión, mediante unos procedimientos usuales tales como,
35 por ejemplo, una separación de fases, una destilación y/o una absorción. El procedimiento conforme al invento se puede efectuar de manera igualmente exitosa en un recipiente abierto mediando una refrigeración por ebullición y/o una retirada del agua de reacción desde el circuito.

En una forma de realización preferida, el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en un reactor de
40 microondas discontinuo. En este caso, la irradiación con microondas se realiza en un recipiente sometido a agitación. De manera preferida, para la evacuación del calor en exceso, en el recipiente de reacción se encuentran unos elementos de refrigeración tales como, por ejemplo, unos dedos refrigerantes o unos serpentines de refrigeración, o unos refrigeradores de reflujo embridados con el recipiente de reacción para efectuar la refrigeración por ebullición del medio de reacción. Para la irradiación de unos volúmenes de reacción más grandes, el sistema de
45 microondas se hace funcionar en este caso en la modalidad multimodal. La forma de realización discontinua del procedimiento conforme al invento permite, mediante una variación de la potencia de microondas, unas velocidades de calentamiento rápidas así como también lentas, y en particular el mantenimiento de la temperatura a lo largo de unos prolongados períodos de tiempo tal como, por ejemplo, durante varias horas. Los reaccionantes y eventualmente los disolventes y otras sustancias auxiliares se pueden disponer previamente en el recipiente de
50 reacción antes del comienzo de la irradiación con microondas. En este caso, ellos tienen preferiblemente unas temperaturas situadas por debajo de 100°C tales como por ejemplo entre 10°C y 50°C. En una forma de realización preferida, los reaccionantes o unas partes de éstos se aportan al recipiente de reacción tan sólo durante la irradiación con microondas. En otra forma de realización preferida, el reactor discontinuo de microondas se hace funcionar mediando una aportación continua de los eductos y mediante una simultánea retirada del material de
55 reacción en forma de un reactor semi-discontinuo o respectivamente de cascada.

En una forma de realización especialmente preferida, el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en un reactor continuo de microondas. La mezcla de reacción se conduce a través de un tubo de reacción incorporado en un horno de microondas, que es inerte frente a los reaccionantes y amplísimamente transparente para las
60 microondas. Este tubo de reacción tiene de manera preferida un diámetro de desde un milímetro hasta de aprox. 50 cm, especialmente de entre 1 mm y 35 cm, tal como por ejemplo de entre 2 mm y 15 cm. Por el concepto de "tubos de reacción" se entienden en este contexto unos recipientes, cuya relación de la longitud al diámetro es mayor que 5, de manera preferida de entre 10 y 100.000, de manera especialmente preferida de entre 20 y 10.000, tal como por ejemplo de entre 30 y 1.000. En una forma especial de realización, el tubo de reacción está

estructurado en forma de un tubo de envoltura doble, a través de cuyos recintos interior y exterior la mezcla de reacción puede ser conducida consecutivamente en contracorriente, con el fin de, por ejemplo, aumentar la conducción de la temperatura y la eficiencia energética del procedimiento. Por el concepto de "longitud del tubo de reacción" se ha de entender en este caso el tramo que es atravesado en total por la mezcla de reacción. El tubo de reacción está rodeado a lo largo de su longitud por al menos uno, pero de manera preferida por varios, tales como, por ejemplo, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho o más radiador(es) de microondas. La irradiación con microondas se efectúa de manera preferida a través de la camisa de envoltura del tubo. En otra forma de realización preferida, la irradiación con microondas se efectúa mediante por lo menos una antena a través de los extremos del tubo. El tubo de reacción está provisto usualmente, junto a la entrada, de una bomba dosificadora así como de un manómetro y, junto a la salida, de un dispositivo para el mantenimiento de la presión y de un intercambiador de calor. De manera preferida, los eductos, es decir la alcanolamina y el ácido graso, en ambos casos eventualmente en estado diluido con unos disolventes, independientemente entre sí, se mezclan tan sólo poco antes de la entrada en el tubo de reacción. De manera asimismo preferida, los eductos se aportan al procedimiento conforme al invento en una forma líquida con unas temperaturas situadas por debajo de 100°C, tales como, por ejemplo, las de entre 10°C y 50°C. Para esto, se pueden emplear unos eductos, que se funden a unas temperaturas más altas, por ejemplo, en un estado fundido o mezclados con un disolvente.

Mediante una variación de la sección transversal del tubo, de la longitud de la zona de irradiación (por este concepto se entiende el tramo del tubo de reacción, en el que el material de reacción es sometido a una irradiación con microondas), de la velocidad de circulación, de la geometría del radiador de microondas, de la potencia irradiada de microondas, así como de la temperatura alcanzada en este caso, se ajustan las condiciones de reacción de tal manera que la temperatura máxima de reacción se alcance del modo más rápido que sea posible y que el período de tiempo de permanencia a la temperatura máxima siga siendo tan breve, que aparezcan tan pocas reacciones secundarias o consecutivas como sea posible. De manera preferida, el reactor continuo de microondas se hace funcionar en la modalidad monomodal o casi monomodal. El período de tiempo de permanencia en el tubo de reacción se sitúa en este caso, por regla general, por debajo de 30 minutos, de manera preferida entre 0,01 segundos y 15 minutos y de manera preferida entre 0,1 segundos y 5 minutos, tal como, por ejemplo, entre un segundo y 3 minutos. Para la compleción de la reacción, eventualmente después de una refrigeración intermedia, el material de reacción puede pasar varias veces a través del reactor. En muchos casos se ha acreditado que el producto de reacción sea enfriado inmediatamente después de haber abandonado el tubo de reacción p.ej. mediante una refrigeración por la camisa de envoltura o mediante una descompresión.

En este contexto fue especialmente sorprendente el hecho de que, a pesar del solamente muy breve período de tiempo de permanencia de la sal de amonio en el campo de microondas dentro del tubo de circulación atravesado de una manera continua por la corriente, tenga lugar una amidación tan amplia sin la formación de unas cantidades dignas de mención de productos secundarios. En el caso de una correspondiente conversión química de estas sales de amonio dentro de un tubo de circulación, mediando un calentamiento térmico por la camisa de envoltura, solamente se consiguen unos pequeños grados de conversión en la amida, formándose, sin embargo, al mismo tiempo unas cantidades significativas de ésteres así como de éster-amidas. Además de ello, las temperaturas extremadamente altas de las paredes, que son requeridas para la consecución de unas adecuadas temperaturas de reacción, conducen a unas reacciones de descomposición y a la formación de unas especies coloreadas.

Para la compleción de la conversión química, en muchos casos se ha acreditado el recurso de someter de nuevo a una irradiación con microondas al producto en bruto obtenido, después de haber eliminado el agua de reacción así como eventualmente después de haber descargado un producto y/o un producto secundario.

Usualmente las alcanolamidas preparadas por la ruta conforme al invento resultan en una pureza suficiente para la utilización ulterior. Para unos usos especiales, ellas pueden ser purificadas ulteriormente, no obstante, según unos usuales procedimientos de purificación tales como, por ejemplo, una destilación, una recristalización, una filtración o respectivamente unos procedimientos cromatográficos.

Las amidas de carácter básico que se preparan conforme al invento son adecuadas, por ejemplo, como agentes emulsionantes, en la industria del petróleo como agentes inhibidores de la corrosión o de los hidratos de gases, y como agentes mejoradores de la lubricación en aceites lubricantes y combustibles así como en el tratamiento de metales como agentes lubricantes y de refrigeración. Unos grupos hidroxilo situados en los extremos, que están eventualmente presentes, pueden ser derivatizados a continuación en caso necesario, por ejemplo, mediante una esterificación, una eterificación y otras reacciones conocidas.

El procedimiento conforme al invento permite realizar una preparación muy rápida y barata de unas alcanolamidas en unos altos rendimientos y con una alta pureza. En particular, ellas tienen solamente un contenido pequeño de ésteres de alcanolaminas así como también de éster-amidas. Sus soluciones acuosas son, por lo tanto, transparentes y, al contrario que las correspondientes alcanolamidas de ácidos grasos que se han preparado mediante una condensación térmica, no tienen ningún enturbiamiento que sea provocado por éster-amidas. La coloración propia de las amidas que se preparan conforme al invento corresponde a unos índices cromáticos según

Hazen (de acuerdo con la norma DIN/ISO 6271) situados por debajo de 200 y parcialmente por debajo de 150, tal como por ejemplo por debajo de 100, mientras que por el contrario, según unos métodos clásicos, unos índices cromáticos según Hazen situados por debajo de 250 no son accesibles sin unas etapas adicionales de procedimiento. Además de esto no resultan cantidades esenciales de unos productos secundarios tales como, por ejemplo, unos ácidos carboxílicos descarboxilados. Unas conversiones químicas tan rápidas y selectivas no se pueden conseguir según unos métodos clásicos y tampoco se podían esperar solamente mediante un calentamiento a altas temperaturas. Puesto que las alcanolamidas preparadas de acuerdo con el procedimiento conforme al invento no contienen, además de ello, de un modo condicionado por el procedimiento, ningunos restos de unos reactivos de acoplamiento o respectivamente de sus productos derivados consiguientes, ellas se pueden emplear sin problemas también en unos sectores toxicológicamente sensibles tales como, por ejemplo, unas composiciones cosméticas y farmacéuticas.

Ejemplos

Las conversiones químicas mediando irradiación con microondas se efectuaron en un reactor de microondas de una sola modalidad (en inglés "single mode") del tipo "Discover" de la entidad CEM que trabaja a una frecuencia de 2,45 GHz. La refrigeración de los recipientes de reacción se efectuó mediante aire a presión. La medición de las temperaturas se efectuó mediante un sensor de IR (infrarrojos) situado en el fondo de la cubeta. Las mediciones de las temperaturas se tuvieron que efectuar, debido a las condiciones de presión en los recipientes de reacción, a través de un sensor de IR situado en el fondo de la cubeta. Mediante unos ensayos de comparación con un dispositivo óptico con fibras de vidrio que se sumerge en la mezcla de reacción, se comprobó que la temperatura en el medio de reacción está situada dentro del intervalo de temperaturas relevante en el presente caso de aproximadamente 50 a 80°C por encima de la temperatura que se ha medido con el sensor de IR en el fondo de la cubeta.

Las conversiones químicas que se llevan a cabo discontinuamente, se efectuaron en unas cubetas de vidrio cerradas, resistentes a la presión, que tienen un volumen de 8 ml, mediando agitación magnética. Unas conversiones químicas llevadas a cabo de una manera continua se efectuaron en unas cubetas de vidrio resistentes a la presión, cilíndricas, que están estructuradas como un tubo de envoltura doble (de aprox. 10 x 1,5 cm; volumen de reacción 15 ml) con un tubo de introducción (con una entrada por el fondo), que está situado en el interior, que termina por encima del fondo de la cubeta, y con un sistema para la retirada de los productos, que se encuentra junto al extremo superior de la cubeta. La presión que se acumula durante la reacción, fue restringida a como máximo 20 bares mediante una válvula de mantenimiento de la presión y se descomprimió en un colector de carga previa. La sal de amonio se bombeó a la cubeta a través del tubo de introducción, y el período de tiempo de permanencia en la zona de irradiación se ajustó mediante la modificación de la potencia de bombeo.

La analítica de los productos se efectuó mediante una espectroscopía de $^1\text{H-RMN}$ a 500 MHz en CDCl_3 . Las determinaciones del agua se efectuaron mediante una valoración de Karl-Fischer. Los índices cromáticos según Hazen se determinaron según la norma DIN/ISO 6271.

Ejemplo 1: Preparación de la monoetanolamida de un ácido graso de coco (de comparación)

Mediando refrigeración y agitación, 1,5 g de la etanolamina se reunieron y mezclaron lentamente con 5,0 g de un ácido graso de coco fundido. Después de haberse extinguido el desprendimiento de calor, la sal de amonio que se había obtenido de esta manera se sometió, en una cubeta cerrada durante 10 minutos, bajo una potencia máxima de refrigeración, a una irradiación con unas microondas que tenían una potencia de 200 W. Se alcanzó una temperatura de 195°C medida mediante un sensor de IR, con lo que la presión subió a 10 bares.

El producto en bruto obtenido contenía como componentes principales 85 % de la monoetanolamida de un ácido graso de coco, 5,4 % de agua así como unos eductos que no se habían convertido químicamente. Después de haber secado la tanda de reacción sobre MgSO_4 , de haberla irradiado renovadamente con unas microondas que tenían una potencia de 200 W y de haberla secado sobre MgSO_4 , se obtuvo un rendimiento de más que 98 % de la monoetanolamida de un ácido graso de coco. La monoetanolamida de un ácido graso de coco, que así se había obtenido, contenía menos que 1 % en moles de aminoésteres y de éster-amidas. El índice cromático según Hazen estaba situado en 80 (como un producto fundido, no diluido).

Ejemplo 2: Preparación de la dietanolamida del ácido láurico

A 50°C, 2,5 g de la dietanolamida se reunieron y mezclaron lentamente mediando agitación con 4,6 g de ácido láurico fundido. Después de haberse extinguido el desprendimiento de calor, la sal de amonio que se había obtenido de esta manera se sometió en una cubeta cerrada durante 10 minutos, bajo una potencia máxima de refrigeración, a una irradiación con unas microondas que tenían una potencia de 200 W. Se alcanzó una temperatura de 190°C medida mediante un sensor de IR, con lo que la presión subió a 10 bares.

El producto en bruto contenía como componentes principales 78 % de la dietanolamida del ácido láurico, 4,5 % de agua y de unos eductos que no se habían convertido químicamente. Después de haber secado la tanda de reacción sobre MgSO_4 , de haberla irradiado renovadamente durante cinco minutos con unas microondas que tenían una potencia de 200 W, y de haber eliminado por destilación el agua de reacción y la dietanolamina en exceso bajo vacío, se obtuvo un rendimiento de más que 97 % de la dietanolamida del ácido láurico. La obtenida dietanolamida de un ácido graso de coco contenía aproximadamente un 1 % en moles de aminoésteres y de éster-amidas. El índice cromático según Hazen estaba situado en 120 (como un producto fundido, no diluido).

Ejemplo 3: Preparación de N-lauroíl-2-(2-amino-etoxi)etanol (de comparación)

Mediando refrigeración y agitación, 2,5 g del 2-(2-amino-etoxi)etanol se reunieron y mezclaron lentamente con una cantidad equimolar del ácido láurico. Después de haberse extinguido el desprendimiento de calor, la sal de amonio que se había obtenido de esta manera se sometió en una cubeta cerrada durante 5 minutos, bajo una potencia máxima de refrigeración, a una irradiación con unas microondas que tenían una potencia de 150 W. Se alcanzó una temperatura de 200°C medida mediante un sensor de IR, con lo que la presión aumentó a 12 bares.

El producto en bruto contenía como componentes principales 80 % de N-lauroíl-2-(2-amino-etoxi)etanol, 4,7 % de agua así como unos eductos que no se habían convertido químicamente. Después de haber secado la tanda de reacción sobre MgSO_4 , de una irradiación renovada durante dos minutos con unas microondas que tenían una potencia de 150 W y de una desecación, se obtuvo el N-lauroíl-2-(2-amino-etoxi)etanol con un rendimiento de más que 97 %. El N-lauroíl-2-(2-amino-etoxi)etanol obtenido contenía menos que 1 % en moles de aminoésteres y éster-amidas. El índice cromático según Hazen estaba situado en 90 (como un producto no diluido).

Ejemplo 4: Preparación continua de la dietanolamida de un ácido graso de coco

Mediando refrigeración y agitación, 105 g de la dietanolamina se mezclaron lentamente a 40°C con 205 g de un ácido graso de coco. Después de haberse extinguido el desprendimiento de calor, la sal de amonio que se había obtenido de esta manera se bombeó de una manera continua por la entrada situada en el fondo a través de la cubeta de vidrio resistente a la presión, que estaba montada en la cavidad del aparato de microondas. La potencia de transporte de la bomba se ajustó en este caso de tal manera que el período de tiempo de permanencia en la cubeta y por consiguiente en la zona de irradiación fuese de aproximadamente 2 minutos. Se trabajó bajo una potencia máxima de refrigeración con una potencia de microondas de 200 W, alcanzándose una temperatura de 180°C medida mediante un sensor de IR. Después de haber abandonado la cubeta de vidrio, la mezcla de reacción se enfrió a 40°C a través de un refrigerador de Liebig corto.

Después de haber separado el agua de reacción, el producto en bruto se bombeó de nuevo, tal como se ha indicado más arriba, a través de la cubeta de vidrio y en este caso fue sometido de nuevo a una irradiación con microondas. Después de haber separado el agua de reacción, se obtuvo la dietanolamida de un ácido graso de coco con un rendimiento de más que 97 %. No se pudieron detectar porciones de ésteres. La dietanolamida de un ácido graso de coco que se había obtenido contenía menos que 1 % en moles de aminoésteres y éster-amidas. El índice cromático según Hazen de esta amida estaba situado en 90 (un producto no diluido).

Ejemplo 5: Preparación continua de la propanolamida de un ácido graso de coco (de comparación)

Mediando refrigeración y agitación, 75 g de la propanolamina (1 mol) se mezclaron lentamente a 40°C con 214 g (1 mol) de un ácido graso de coco. Después de haberse extinguido el desprendimiento de calor, la sal de amonio que se había obtenido de esta manera se bombeó de una manera continua por la entrada situada en el fondo a través de la cubeta de vidrio resistente a la presión, que estaba montada en la cavidad del aparato de microondas. La potencia de transporte de la bomba se ajustó en este caso de tal manera que el período de tiempo de permanencia en la cubeta y por consiguiente en la zona de irradiación fuese de aproximadamente 1,5 minutos. Se trabajó bajo una potencia máxima de refrigeración con una potencia de microondas de 300 W, alcanzándose una temperatura de 195°C medida mediante un sensor de IR. Después de haber abandonado la cubeta de vidrio, la mezcla de reacción se enfrió a aproximadamente 100°C a través de un refrigerador de Liebig corto y después de esto el agua de reacción se separó en vacío.

Después de haber reemplazado el isopropanol no convertido químicamente, que se había separado asimismo, se bombeó el producto en bruto a continuación de nuevo, tal como se ha indicado más arriba, a través de la cubeta de vidrio y en este caso fue sometido de nuevo a una radiación de microondas. Después de haber separado de nuevo el agua de reacción, se obtuvo la propanolamida de un ácido graso de coco con un rendimiento de más que 95 %. De acuerdo con el espectro de ^1H -RMN, el producto contenía todavía aproximadamente 3 % de un ácido graso de coco que no había reaccionado; la concentración de otros eventuales productos secundarios (p.ej. ésteres, éster-amidas) estaba situada por debajo del límite de detección. El índice cromático según Hazen de esta amida estaba situado en 70 (como un producto fundido, no diluido).

Ejemplo 6: Preparación continua de la diglicolamida de un ácido graso de aceite de tall (de comparación)

5 Mediando refrigeración y agitación, 119 g de la diglicolamina (1 mol) se mezclaron lentamente a 50°C con 280 g (1 mol) de un ácido graso de aceite de tall. Después de haberse extinguido el desprendimiento de calor, la sal de amonio que se había obtenido de esta manera se bombeó de una manera continua por la entrada situada en el fondo a través de la cubeta de vidrio resistente a la presión, montada en la cavidad del aparato de microondas. La potencia de transporte de la bomba se ajustó en este caso de tal manera que el período de tiempo de permanencia en la cubeta y por consiguiente en la zona de irradiación fuese de aproximadamente 2,5 minutos. Se trabajó bajo una potencia máxima de refrigeración con una potencia de microondas de 200 W, alcanzándose una temperatura de 10 190°C medida mediante un sensor de IR. Después de haber abandonado la cubeta de vidrio, la mezcla de reacción se enfrió a aproximadamente 100°C a través de un refrigerador de Liebig corto y después de esto se separó el agua de reacción en vacío. El producto en bruto se bombeó a continuación todavía dos veces más, tal como se ha descrito más arriba a través de la cubeta de vidrio, y en este caso se sometió de nuevo a una irradiación con microondas y a continuación se liberó en cada caso del agua de reacción.

15 Después de, por consiguiente, una irradiación repetida tres veces de la mezcla de reacción con microondas se obtuvo la diglicolamida de un ácido graso de aceite de tall con una pureza de 96 % (según la ¹H-RMN). De acuerdo con el espectro de ¹H-RMN, el producto contenía todavía aproximadamente 2 % de un ácido graso de aceite de tall que no había reaccionado; las concentraciones de otros eventuales productos secundarios (p.ej. ésteres, éster-amidas) estaban situadas por debajo del límite de detección. El índice cromático según Hazen de esta amida estaba situado en 80.

Ejemplo 7: Reacción térmica continua del ácido láurico con la etanolamina (Ejemplo de comparación)

25 Mediando refrigeración y agitación, 61 g de la etanolamina (1 mol) se mezclaron con 214 g (1 mol) del ácido láurico. Después de haberse extinguido el desprendimiento de calor, la sal de amonio que se había obtenido de esta manera se bombeó de una manera continua por la entrada situada en el fondo a través de la cubeta de vidrio resistente a la presión, que se encontraba dentro de un baño de aceite caliente a 250°C. La potencia de transporte de la bomba se ajustó en este caso de tal manera que el período de tiempo de permanencia en la cubeta y por consiguiente en la zona de reacción fuese de aproximadamente 90 segundos. Se llevó a cabo una medición de la temperatura junto al rebosadero de la cubeta. Las temperaturas máximas, que se observaron en el presente caso, fueron de 190°C. Después de haber abandonado la cubeta de vidrio, la mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente a través de un refrigerador de Liebig corto.

35 Con ayuda de este modo de trabajo continuo, mediando utilización de un medio de calentamiento convencional, se pudieron alcanzar solamente unos grados de conversión de 10 % para el producto deseado. Junto a esto, se detectó en el ¹H-RMN 3 % del éster correspondiente. No se pudieron identificar inequívocamente unas éster-amidas como producto secundario debido al pequeño grado de conversión. El índice cromático según Hazen de este producto de reacción estaba situado en 280.

40

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de alcanolamidas de ácidos grasos, en el que por lo menos una amina, que contiene por lo menos un grupo amino secundario y por lo menos un grupo hidroxilo, correspondiendo la amina a la fórmula



en la que

R¹ representa un grupo de la fórmula -(B-O)_m-H

B representa un radical alquileo con 2 hasta 10 átomos de C,

m representa un número de 1 a 500 y

R² representa R¹ o un radical hidrocarbilo con 1 hasta 50 átomos de C, el cual puede contener unos heteroátomos así como unos sustituyentes,

se hace reaccionar con por lo menos un ácido graso para dar una sal de amonio, y esta sal de amonio se convierte químicamente a continuación, mediando una irradiación con microondas, en la alcanolamida.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ácido graso comprende un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 50 átomos de carbono.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el radical hidrocarbilo comprende por lo menos un sustituyente, que se escoge entre el conjunto formado por átomos de halógeno, radicales alquilo halogenados, y grupos ciano, hidroxialquilo, hidroxilo, metoxi, nitrilo, nitro y de ácido sulfónico.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 y/o 3, en el que el radical hidrocarbilo está saturado.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 y/o 3, en el que el radical hidrocarbilo comprende por lo menos un enlace doble.

6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, en el que el ácido graso se escoge entre el conjunto que se compone de los ácidos octanoico, decanoico, dodecanoico, tridecanoico, tetradecanoico, 12-metil-tridecanoico, pentadecanoico, 13-metil-tetradecanoico, 12-metil-tetradecanoico, hexadecanoico, 14-metil-pentadecanoico, heptadecanoico, 15-metil-hexadecanoico, 14-metil-hexadecanoico, octadecanoico, iso-octadecanoico, icosanoico, docosanoico y tetracosanoico, miristoleico, palmitoleico, hexadecadienoico, delta-9-cis-heptadecenoico, oleico, petrosélico, vaccénico, linoleico, linoléico, gadoleico, gondoico, icosadienoico, araquidónico, cetoleico, erúxico, docosadienoico, tetracosenoico, ricinoleico, un ácido graso de aceite de tall y los ácidos resínicos y nafténicos.

7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, en el que la amina se escoge entre el conjunto formado por el N-metil-aminoetanol, el N-etil-aminoetanol, la N-butil-etanolamina, la N-metil-isopropanolamina, la dietanolamina, la dipropanolamina, la diisopropanolamina y la di(dietilenglicol)amina.

8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, en el que la irradiación con microondas se lleva a cabo en presencia de un catalizador deshidratante.

9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, el cual se lleva a cabo en presencia de un disolvente.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, teniendo el disolvente un valor de ε" que está situado por debajo de 10.

11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, el cual se lleva a cabo a unas temperaturas que están situadas por debajo de 300°C.

12. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, llevándose a cabo la reacción a unas presiones que están comprendidas entre 10⁴ y 2·10⁷ Pa.

13. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 12, realizándose que la conversión química se efectúa de una manera continua mediando una irradiación con microondas en un tubo de reacción que es atravesado por la sal de amonio.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, estando constituido el tubo de reacción a base de un material no metálico, que es transparente para las microondas.

15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 y/o 14, en el que el período de tiempo de permanencia del material de reacción en el tubo de reacción está situado por debajo de 30 minutos.

16. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 13 hasta 15, poseyendo el tubo de reacción una relación de la longitud al diámetro de por lo menos 5.
- 5 17. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 16, representando B un radical alquileo lineal con 2 hasta 5 átomos de C.