

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 837**

51 Int. Cl.:

C07C 209/00 (2006.01)

C07C 209/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2005** **E 05744816 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015** **EP 1747188**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de oxalatos e hidrógeno-oxalatos de amonio cuaternarios de cadenas largas**

30 Prioridad:

12.05.2004 DE 102004023417

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

24.08.2015

73 Titular/es:

**CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH
(100.0%)
BRÜNINGSTRASSE 50
65929 FRANKFURT AM MAIN, DE**

72 Inventor/es:

RAAB, KLAUS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 543 837 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).

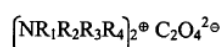
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de oxalatos e hidrógeno-oxalatos de amonio cuaternarios de cadenas largas

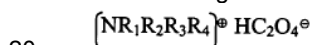
5 El presente invento se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de oxalatos de amonio cuaternarios de cadenas largas y de hidrógeno-oxalatos de amonio cuaternarios de cadenas largas por conversión química de unas aminas con el carbonato de dimetilo y por conversión química ulterior del producto intermedio con el ácido oxálico o con el ácido oxálico dihidrato.

10 El documento de solicitud de patente japonesa JP-A-2002 179 614 divulga un procedimiento para la preparación de unas sales de amonio cuaternarias con unos carboxilatos como iones de signo contrario a partir de unos halogenuros de amonio cuaternarios y de las sales con metales alcalinos de unos ácidos carboxílicos de C₁ a C₆, en unas mezclas de agua y alcohol, con una extracción posterior. En este caso no se puede evitar un cierto contenido residual de halogenuros en el producto final.

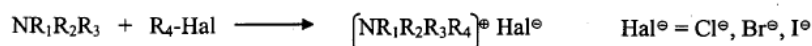
15 Unos oxalatos de amonio cuaternarios de la fórmula



o unos hidrógeno-oxalatos de amonio cuaternarios de la fórmula



en las que R₁, R₂, R₃, R₄ representan unos grupos alquilo, se pueden preparar a partir de unas aminas y de un agente de alquilación tal como, por ejemplo, un cloruro de alquilo, un bromuro de alquilo o un yoduro de alquilo, y mediante un intercambio posterior de los aniones de cloruro, bromuro o yoduro por los del oxalato o del hidrógeno-oxalato, por ejemplo, con ayuda de una columna con un intercambiador de iones, que está cargada con un oxalato o hidrógeno-oxalato. Puesto que en el caso de este intercambio de aniones se trata de un proceso en equilibrio, un intercambio completo de los aniones de cloruro, bromuro o yoduro por los de oxalato o hidrógeno-oxalato se puede conseguir sólo muy difícilmente.

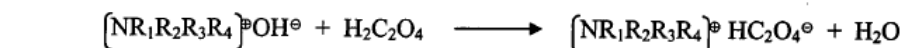
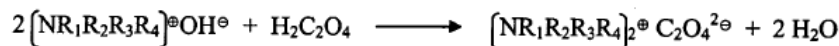


P[⊕] = un intercambiador de aniones polimérico

30 X[⊖] = ½ C₂O₄^{2⊖} ó HC₂O₄[⊖]

El intercambiador de aniones tiene que ser regenerado otra vez con una solución del oxalato después del proceso de intercambio de iones. Puesto que los compuestos de amonio cuaternarios con unos grupos de alquilo de cadenas largas situados junto al átomo de nitrógeno se adsorben bien sobre diversas superficies, e incluso sobre la gran superficie interna de las resinas intercambiadoras de iones, son necesarias además de ello unas grandes cantidades del disolvente para eluir completamente a los oxalatos o hidrógeno-oxalatos de amonio cuaternarios.

Otra posibilidad de síntesis de unos oxalatos e hidrógeno-oxalatos de amonio cuaternarios la constituye la neutralización de unos hidróxidos de amonio cuaternarios con la correspondiente cantidad del ácido oxálico H₂C₂O₄.



Los hidróxidos de amonio cuaternarios se pueden preparar a partir de unos halogenuros de amonio cuaternarios por intercambio de aniones, por ejemplo, con ayuda de una columna con un intercambiador de aniones que está cargada con un hidróxido.



45 P[⊕] = un intercambiador de aniones polimérico

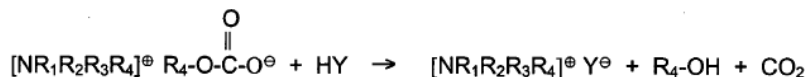
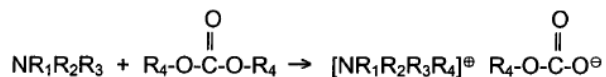
Hal[⊖] = Cl[⊖], Br[⊖], I[⊖]

Las desventajas más arriba descritas, tales como un incompleto intercambio de aniones, una adsorción de las sales de amonio cuaternarias de cadenas largas y un gran consumo del disolvente, aparecen también en este caso.

50 El documento de patente europea EP 0 251 577 B1 reivindica unas sales de amonio cuaternarias con unos aniones

especiales como electrolitos para un condensador electrolítico de producción de aluminio. Su síntesis se efectúa por medio de una neutralización de unos hidróxidos de amonio cuaternarios de cadenas cortas con los correspondientes ácidos tales como p.ej. el ácido bórico, unos ácidos fosfónicos o un ácido silícico.

- 5 Otra ruta de síntesis que se ha descrito en la bibliografía para unos compuestos de amonio cuaternarios es la conversión química de unas aminas con unos carbonatos de dialquilo en unos carbonatos de alquil-amonio cuaternarios y su ulterior conversión química con unos ácidos HY.



- 10 El documento de solicitud de patente alemana B 24673 IV c/12 q (1953) describe la reacción de ciertas aminas terciarias con ciertos ésteres del ácido carbónico tales como, por ejemplo, el carbonato de dimetilo, el aislamiento de las sales de amonio cuaternarias del ácido carbónico y la reacción ulterior de éstas con ciertos ácidos tales como p.ej. el ácido tartárico.

- 15 El documento de patente italiana IT 1153530 divulga la preparación de unos alquil-carbonatos de amonio cuaternarios a partir de unas aminas y de unos carbonatos de dialquilo y la reacción ulterior de éstos con unos ácidos orgánicos o inorgánicos.

- 20 En el documento de solicitud de patente europea EP 0 291 074 A2 se describe la conversión química de unas aminas o fosfinas terciarias con unos carbonatos de dialquilo en unos carbonatos de alquilo cuaternarios, que luego pueden ser convertidos químicamente con un gran número de diferentes ácidos inorgánicos u orgánicos en diferentes sales de amonio cuaternarias o de fosfonio cuaternarias.

- 25 El documento EP 0 227 179 B1 divulga la utilización de unos carbonatos de alquil-amonio cuaternarios o de unos carbonatos de bencilamonio cuaternarios como agentes inhibidores de la corrosión así como la preparación de éstos por conversión química de unas aminas secundarias o terciarias con unos carbonatos de dialquilo o el carbonato de dibencilo.

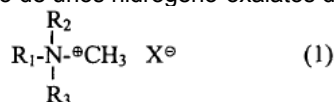
- 30 El documento EP-A-0 345 475 divulga un procedimiento para la preparación de unas sales de amonio cuaternarias del tipo de $[\text{N}(\text{CH}_3)\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3]^\oplus \text{RCOO}^\ominus$, siendo R es un radical hidrocarbilo alifático con 8 hasta 40 átomos de C, a partir de unas aminas terciarias y del carbonato de dimetilo o del carbonato de metilo y etilo, y la ulterior conversión química con un ácido carboxílico alifático de cadena larga RCOOH.

- 35 Los documentos de solicitudes de patentes internacionales WO 02/00599 A1 y WO 02/00600A1 divulgan unas sales de amonio y de fosfonio cuaternarias como componentes esenciales de una nueva formulación así como la utilización de éstas como un agente para la estabilización y el aislamiento de ácidos nucleicos a partir de microorganismos. Como aniones de estas sales de amonio cuaternarias se prefieren los de bromuro, cloruro, fosfato, sulfato, formiato, acetato, propionato, oxalato, malonato, succinato o citrato. No se describe la preparación de los oxalatos de amonio cuaternarios.

- 40 A causa de las desventajas que se han descrito de los procedimientos de intercambio de aniones, tales como por ejemplo las que se presentan en el caso del empleo de unos intercambiadores de aniones, la misión que constituye el fundamento del presente invento consistió en desarrollar un procedimiento mejorado de preparación de unos oxalatos de amonio cuaternarios de cadenas largas y de unos hidrógeno-oxalatos de amonio cuaternarios de cadenas largas.

- 45 Sorprendentemente, se encontró que el problema planteado por esta misión se puede resolver con un procedimiento, en el que unas aminas se convierten químicamente con el carbonato de dimetilo, y el producto intermedio, que se puede aislar, pero que no se debe de aislar necesariamente, se convierte químicamente de manera adicional con el ácido oxálico o con el ácido oxálico dihidrato en unos oxalatos de amonio cuaternarios o hidrógeno-oxalatos de amonio cuaternarios.

- 50 Por lo tanto, un objeto del invento es un procedimiento para la preparación de unos oxalatos de amonio cuaternarios o de unos hidrógeno-oxalatos de amonio cuaternarios de la fórmula (1)



por conversión química de unas aminas de la fórmula (2)



con el carbonato de dimetilo

y por conversión química ulterior del producto intermedio con el ácido oxálico o el ácido oxálico dihidrato, en la que

- 5 X^{\ominus} significa $\frac{1}{2} C_2O_4^{2\ominus}$ ó $HC_2O_4^{\ominus}$
 R_1 significa un radical hidrocarbilo alifático, lineal o ramificado, con 8 hasta 22 átomos de C, que está saturado o que puede contener uno, dos o tres enlaces dobles C=C,
 R_2 significa CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 o tiene el significado indicado para R_1 , y
 R_3 significa CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 ,
 10 llevándose a cabo la conversión química de la amina de la fórmula (2) con el carbonato de dimetilo bajo la presión que se ajusta en este caso dentro del recipiente de reacción cerrado, y llevándose a cabo la conversión química ulterior del producto intermedio aislado o no aislado con el ácido oxálico o el ácido oxálico dihidrato en el seno de un disolvente.
 15 R_1 y R_2 representan de manera preferida un radical alquilo de la fórmula C_nH_{2n+1} con $n = 8$ hasta 14, pudiendo R_1 y R_2 ser iguales o diferentes, y representando R_3 CH_3 o H. De manera especialmente preferida, R_1 representa un radical alquilo de la fórmula C_nH_{2n+1} con $n = 8$ hasta 22, significando entonces R_2 y R_3 ambos CH_3 . De manera muy especialmente preferida R_1 representa $C_{14}H_{29}$ y R_2 y R_3 representan ambos CH_3 .

- 20 La conversión química de la amina de la fórmula (2) con el carbonato de dimetilo se puede realizar sin la adición de otro disolvente adicional o en el seno del carbonato de dimetilo en exceso como disolvente o en el seno de un alcohol como disolvente, de manera preferida en el seno de un alcohol de cadena corta con 1 hasta 4 átomos de C, o de manera especialmente preferida en el seno de metanol como disolvente. La relación másica del disolvente a la suma de las masas de la amina de la fórmula (2) y del carbonato de dimetilo puede situarse convenientemente entre
 25 0:1 y 3:1 y, en el caso del empleo de metanol como disolvente, de manera preferida entre 0:1 y 2:1, de manera especialmente preferida entre 0,2:1 y 1:1. El carbonato de dimetilo actúa como disolvente por regla general solamente a unas temperaturas elevadas. En el caso de la conversión química de unas aminas terciarias de la fórmula (2) con $R_3 \neq H$, la relación molar de la amina terciaria al carbonato de dimetilo se sitúa de manera preferida entre 1:1 y 1:2, de manera especialmente preferida entre 1:1,2 y 1:1,7. En el caso de las aminas secundarias de la
 30 fórmula (2) con $R_3=H$ (que no son conformes al invento), la relación molar de la amina secundaria al carbonato de dimetilo se sitúa de manera preferida entre 1:2 y 1:4, de manera especialmente preferida entre 1:2,5 y 1:3,5.

- La temperatura de reacción de la conversión química de las aminas de la fórmula (2) con el carbonato de dimetilo se sitúa por lo general entre 100 y 180°C, de manera preferida entre 120 y 160°C. El contenido del reactor se mezcla
 35 bien a fondo bajo la presión propia que se ajusta, por ejemplo mediante agitación. El necesario período de tiempo de reacción se puede averiguar mediante una determinación analítica de la amina que todavía no se ha convertido químicamente, por ejemplo mediante una valoración.

- El producto intermedio procedente de la conversión química de las aminas de la fórmula (2) con el carbonato de dimetilo se puede convertir químicamente con el ácido oxálico o el ácido oxálico dihidrato también sin ningún
 40 aislamiento, sin ninguna purificación ulterior o sin ninguna separación del disolvente. En este caso, un ácido oxálico sólido, un ácido oxálico dihidrato sólido, o un ácido oxálico o ácido oxálico dihidrato disuelto en un disolvente se puede añadir dosificadamente a una solución del producto intermedio en un alcohol, de manera preferida en metanol, mediando mezcladura. El disolvente preferido para el ácido oxálico o el ácido oxálico dihidrato es agua.
 45 También es posible disponer previamente el ácido oxálico o el ácido oxálico dihidrato, por ejemplo disuelto en agua, y añadir el producto intermedio, en estado todavía caliente en el carbonato de dimetilo o enfriado a la temperatura ambiente y disuelto en un alcohol. La relación molar de la amina de la fórmula (2) al ácido oxálico o al ácido oxálico dihidrato se escogerá, según sea el producto diana o la deseada relación del oxalato al hidrógeno-oxalato, por regla general entre 0,9:1 y 2,1:1. Para la preparación de unos oxalatos de amonio cuaternarios de cadenas largas de la
 50 fórmula (1) en donde $X^{\ominus} = \frac{1}{2} C_2O_4^{2\ominus}$, la relación molar de la amina de la fórmula (2) al ácido oxálico o al ácido oxálico dihidrato estará situada entre 1,8:1 y 2,1:1 y para la preparación de unos hidrógeno-oxalatos de amonio cuaternarios de cadenas largas de la fórmula (1) con $X^{\ominus} = HC_2O_4^{2\ominus}$ ella estará situada entre 0,9:1 y 1,1:1.

- La temperatura de reacción para la conversión química del producto intermedio se escoge ventajosamente entre 10
 55 y 80°C, de manera preferida entre 20 y 60°C. Con el fin de reprimir la formación de espuma lo más que sea posible, la mezcladura a fondo no debería ser demasiado enérgica y la adición dosificada continua de uno de los componentes o de ambos componentes no debería efectuarse demasiado rápidamente. La presión de reacción no es crítica. La reacción se puede efectuar convenientemente a la presión normal mediando evacuación de los gases de reacción.
 60

En caso de que ello sea deseable, el metanol, el carbonato de dimetilo en exceso y los disolventes utilizados, tales

como los alcoholes, o una parte del agua, se pueden separar con respecto de los compuestos conformes al invento de la fórmula (1), pudiéndose efectuar esto mediante una destilación. La destilación se puede efectuar en vacío, a la presión normal o bajo presión. Dependiendo de las concentraciones pretendidas de los compuestos conformes al invento de la fórmula (1), de su comportamiento de fases y de las pretendidas concentraciones, que posiblemente son muy bajas, del metanol, del carbonato de dimetilo o de los alcoholes en el producto final, puede ser ventajoso añadir agua de una manera continua o discontinua al colector del sumidero de destilación. Puesto que los compuestos conformes al invento de la fórmula (1) por regla general forman espuma en agua y, en dependencia de la concentración y del disolvente, pueden formar unas fases de geles, en el caso de una destilación se prefiere el empleo de un evaporador de capa fina de una sola etapa o de múltiples etapas, destilándose de manera especialmente preferida a la presión normal o en vacío. Otra ventaja del evaporador de capa fina es la solamente breve carga térmica de los productos.

El invento se ilustra más detalladamente, por fin, con ayuda de unos Ejemplos.

15 Ejemplo 1:

Una solución transparente de 983 g (4,0 moles) de la tetradecil-dimetilamina, 540 g (6,0 moles) del carbonato de dimetilo y 659 g del metanol se introdujo a la temperatura ambiente en un autoclave de acero inoxidable con sistema de sacudimiento que tenía una capacidad de 4,5 litros, estaba exento de agua y había sido limpiado. Después de una comprobación de la estanqueidad, se calentó, bajo una atmósfera del gas protector N₂ y mediando sacudimiento, lentamente a una temperatura interna de 140°C. El contenido del autoclave se sacudió durante 20 4 horas a 140°C. La presión interna subió hasta aprox. 20 bares. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, el autoclave se descomprimió con precaución y se vació. Cantidad pesada final: 2.122 g.

25 Una parte (2.000 g) del contenido transparente de color amarillo pálido del autoclave, se dispuso previamente en un matraz de fondo redondo de vidrio con una capacidad de 6 litros, que estaba provisto de un agitador de paletas, un termómetro interno, un refrigerador y un embudo de goteo con compensación de la presión. Una solución de 236,6 g (1,88 moles) del ácido oxálico dihidrato en 2.632 g de agua totalmente desalinizada se añadió gota a gota a 25 - 30°C y a la presión normal mediando agitación en el transcurso de 3 horas. Durante la adición gota a gota se formó una pequeña cantidad de espuma. Los gases que se habían liberado, se evacuaron a través del refrigerador. Después de la adición gota a gota de la solución de ácido oxálico, se agitó todavía durante 2 horas a 25°C. Cantidad pesada final 4.688 g.

35 Una parte (1.000 g) de la solución transparente de color amarillo claro, se añadió gota a gota a la presión normal y a unas temperaturas comprendidas entre aproximadamente 80 y 90°C para realizar la separación por destilación del metanol, del carbonato de dimetilo y de una pequeña parte del agua, aun evaporador de capa fina. El producto de colas que había salido se mezcló con un poco de agua totalmente desalinizada, con el fin de compensar la pérdida del disolvente. El producto de colas se añadió gota a gota de nuevo a unas temperaturas de 95 a 105°C, tal como se ha descrito más arriba, a un evaporador de capa fina, con el fin de separar por destilación las cantidades restantes de metanol y carbonato de dimetilo. En el caso de que ello sea necesario, la destilación en el evaporador de capa fina y la adición de agua se pueden repetir otra vez. El producto final fue una solución al 30 % del oxalato de tetradecil-trimetil-amonio en agua, que estaba exenta de iones de halogenuro.

45 Ejemplo 2:

123 g (0,50 moles) de la tetradecil-dimetilamina y 150 g (1,67 moles) del carbonato de dimetilo se agitaron en un autoclave de vidrio con sistema de agitación que tenía una capacidad de 1 litro, después de la comprobación de la estanqueidad, bajo una atmósfera del gas protector N₂, durante 8 horas a 130°C y a una presión propia de 3 - 4 bares (absolutos). A unas temperaturas situadas por encima de 110°C, el contenido del autoclave permaneció en estado líquido y, por debajo de 110°C, se solidificó lentamente. El contenido del autoclave se introdujo en un matraz de vidrio de fondo redondo con una capacidad de 2 l, que estaba provisto de un agitador de paletas, un termómetro interno, un refrigerador y un embudo de goteo con compensación de la presión, y se disolvió en metanol. Una solución concentrada de 63 g (0,50 moles) del ácido oxálico dihidrato en agua destilada se añadió a la temperatura ambiente mediando una lenta agitación, de tal manera que la cantidad de espuma no aumentase demasiado fuertemente. Los gases liberados se evacuaron a través del refrigerador. Después de haber añadido gota a gota la solución de ácido oxálico, el contenido del matraz se agitó todavía durante media hora a 50°C.

La solución transparente, de color amarillo pálido se destiló inicialmente mediando agitación con un agitador de marcha por las paredes a 60 hasta 70°C y a una presión de inicialmente 900 mbar, que se disminuyó lentamente hasta aproximadamente 100 mbar. Se tuvieron que evitar una concentración demasiado fuerte y un calentamiento excesivo de la pared del matraz, puesto que esto puede conducir a una indeseada formación de geles. Después de haber destilado inicialmente, se obtuvo una solución al 35 % del hidrógeno-oxalato de tetradecil-trimetil-amonio en agua en un rendimiento cuantitativo.

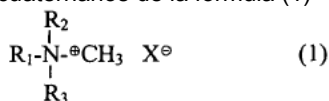
Ejemplo 3:

230 g (1,0 moles) de una (alquil de coco)-dimetilamina (alquilo de coco: desde C_8H_{17} hasta $C_{18}H_{37}$), 126 g (1,4 moles) del carbonato de dimetilo y 400 g del isopropanol se agitaron en un autoclave de acero inoxidable con sistema de agitación con una capacidad de 2 litros, después de la comprobación de la estanqueidad, bajo una atmósfera del gas protector N_2 durante 8 horas a $140^\circ C$ bajo la presión propia. Después de haberse enfriado y descomprimido, el contenido del autoclave se introdujo en un matraz de vidrio de fondo redondo con una capacidad de 4 litros, que estaba provisto de un agitador de paletas, un termómetro interno, un refrigerador y un embudo de goteo con compensación de la presión. Una solución de 64 g (0,51 moles) del ácido oxálico dihidrato en agua VE (acrónimo del alemán "vollentsalzt", totalmente desalinizada) se añadió gota a gota lentamente a $40^\circ C$ mediando agitación, y los gases liberados se evacuaron a través del refrigerador. La solución transparente de color amarillo claro, fue aumentada de concentración a $60^\circ C$ y a una presión de aprox. 300 mbar en un evaporador de capa fina. Después de dos pasadas, como material saliente del evaporador de capa fina se obtuvo una solución al 41 % del oxalato de (alquil de coco)-trimetil-amonio en agua e isopropanol.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de oxalatos de amonio cuaternarios o de hidrógeno-oxalatos de amonio cuaternarios de la fórmula (1)



5 por conversión química de unas aminas de la fórmula (2)



con el carbonato de dimetilo

y por conversión química ulterior del producto intermedio con el ácido oxálico o el ácido oxálico dihidrato,

10 en la que

X^{\ominus} significa $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4^{2\ominus}$ ó $\text{HC}_2\text{O}_4^{\ominus}$,

R_1 significa un radical hidrocarbilo alifático, lineal o ramificado, con 8 hasta 22 átomos de C, que está saturado o que puede contener uno, dos o tres enlaces dobles C=C,

R_2 significa CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 o tiene el significado indicado para R_1 , y

15 R_3 significa CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 ,

llevándose a cabo la reacción de la amina de la fórmula (2) con el carbonato de dimetilo bajo la presión que se ajusta en este caso en el recipiente de reacción cerrado, y llevándose a cabo la conversión química ulterior del producto intermedio aislado o no aislado con el ácido oxálico o con el ácido oxálico dihidrato en el seno de un disolvente.

20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la conversión química de la amina de la fórmula (2) con el carbonato de dimetilo se lleva a cabo en el seno de un alcohol, de manera preferida en el seno de metanol, como disolvente y en una relación molar de la amina de la fórmula (2) al carbonato de dimetilo de 1:1 a 1:4 o en el carbonato de dimetilo en exceso sin la adición de un disolvente adicional.

25 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 y/o 2, en el que la conversión química de la amina de la fórmula (2) con el carbonato de dimetilo se lleva a cabo a 100 hasta 180°C bajo la presión autógena de la mezcla de reacción.

30 4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, en el que la conversión química ulterior del producto intermedio aislado o no aislado con el ácido oxálico o con el ácido oxálico dihidrato se lleva a cabo en el seno de un disolvente, que se escoge entre el conjunto que se compone de agua, metanol, un alcohol o de sus mezclas, a 10 hasta 80°C.

35 5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, en el que el ácido oxálico o el ácido oxálico dihidrato se añade dosificadamente como una solución acuosa al producto intermedio aislado o no aislado, que se ha obtenido a partir de la conversión química de la amina de la fórmula (2) con el carbonato de dimetilo, de un modo tan lento y continuo que no se forme ninguna espuma.

40 6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, en el que la relación molar de la amina de la fórmula (2) al ácido oxálico o al ácido oxálico dihidrato se sitúa entre 0,9:1 y 2,1:1.

45 7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, en el que la relación molar de la amina de la fórmula (2) al ácido oxálico o al ácido oxálico dihidrato para la preparación de un oxalato de amonio cuaternario se sitúa entre 1,8:1 y 2,1:1, y para la preparación de un hidrógeno-oxalato de amonio cuaternario se sitúa entre 0,9:1 y 1,1:1.

50 8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, en el que la amina de la fórmula (2) es una alquil-dimetilamina, significando el alquilo $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ con $n = 8$ hasta 22, o es una dialquil-metilamina, significando alquilo $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ con $n = 8$ hasta 14 y pudiendo los grupos alquilo ser iguales o diferentes.

9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, en el que la amina de la fórmula (2) es la tetradecil-dimetilamina $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

55 10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, en el que después de la conversión química con el ácido oxálico o el ácido oxálico dihidrato, uno o varios disolventes, en particular el metanol, son separados por destilación en un evaporador de capa de fina de una sola etapa o de múltiples etapas.