

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 919**

51 Int. Cl.:

C07C 227/18 (2006.01)

C07C 229/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2012** **E 12721845 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.08.2015** **EP 2714645**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de aminopolicarboxilatos**

30 Prioridad:

23.05.2011 EP 11167136

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.10.2015

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

BAUMANN, ROBERT;
BIEL, MARKUS CHRISTIAN;
FRANZKE, AXEL;
OFTRING, ALFRED;
TEICH, FRIEDHELM;
KLINGELHOEFER, PAUL y
SCHRÖTER, MARIE KATRIN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 547 919 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 aminopolicarboxilatos

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de aminopolicarboxilatos a partir de las polialcanolaminas correspondientes mediante deshidrogenación oxidativa catalítica con el uso de una base.

- 5 La deshidrogenación oxidativa de aminoalcoholes con hidróxidos alcalinos se lleva a cabo habitualmente en el medio acuoso bajo presión y a temperaturas de 140 a 220 °C con el uso de catalizadores que contienen cobre. Los catalizadores se componen por ejemplo de cobre Raney no dopado o dopado (por ejemplo documento WO 00/066539). Como sustancias de dopado se usan por regla general uno o varios metales, por ejemplo Pt, Fe, Cr, Mo, V, Bi, Sn, Sb, Pb, Ge o Ag.
- 10 En otros casos se aplica cobre directamente o a través de metales de anclaje (por ejemplo Os, Ir, Rh, Pt o Pd) sobre soportes estables frente a metal alcalino (por ejemplo en el documento WO 98/50150). También se describieron catalizadores precipitados de cobre con otros óxidos de metal (por ejemplo en el documento WO 03/051513 (Cu, Fe) o en el documento EP 0 506 973 (Cu, Zr, Ca)). Se ha informado de forma aislada sobre la reacción en sistemas de metal noble (por ejemplo en el documento EP 0 201 957).
- 15 Un problema en la preparación en particular de aminopolicarboxilatos de formación de complejos, tal como ácido metilglicindiácético, ácido glutámico-ácido diácético, ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético y sus sales a partir de las polialcanolaminas correspondientes consiste en que en el caso de una realización correspondiente al estado de la técnica se generan productos secundarios con menor eficacia. Entre ellos figuran en particular compuestos que proceden de CN o roturas de enlaces C-C. En el ejemplo del aminopolicarboxilato sal de trisodio de ácido metilglicindiácético (MGDA-Na₃) éstos son por ejemplo la sal de disodio de carboximetilalanina (escisión de enlace C-N) y la N-metil-N-carboximetilalanina (escisión de enlace C-C).
- 20

Por lo tanto era objetivo de la invención proporcionar un procedimiento técnicamente sencillo para la preparación de aminopolicarboxilatos a partir de las polialcanolaminas correspondientes mediante deshidrogenación oxidativa catalítica, mediante lo cual se obtiene un producto que presenta un alto grado de pureza directamente y sin purificación costosa. Esto es equivalente a un alto rendimiento de al menos el 85 % en moles para dar el aminopolicarboxilato deseado o, dicho de otro modo, los productos secundarios no constituirán más del 15 % en peso con respecto al producto deseado.

25

Opcionalmente pueden efectuarse antes de la aplicación correspondiente también medidas de tratamiento posterior sencillas: en el caso de un modo de proceder en suspensión el catalizador puede sedimentarse y/o separarse por filtración. Además, a continuación puede ajustarse también un contenido de agua deseado y/o llevarse a cabo un blanqueo por ejemplo con peróxido de hidrógeno o luz UV.

30

Además de las propias sales (aminopolicarboxilatos) también se encuentran accesibles después de acidificar, los ácidos aminopolicarboxílicos correspondientes.

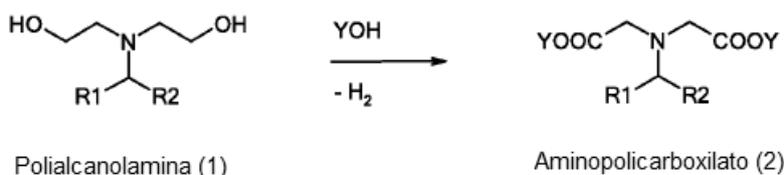
Al mismo tiempo las condiciones de reacción de la deshidrogenación oxidativa garantizan una capacidad de reciclado lo más larga posible del catalizador usado.

35

Este objetivo se resolvió mediante un procedimiento para la preparación de aminopolicarboxilatos a partir de las polialcanolaminas correspondientes mediante deshidrogenación oxidativa en presencia de un catalizador que contiene del 1 al 90 % en peso de cobre, con respecto al peso total del catalizador, con el uso de una base, que se caracteriza porque en primer lugar se lleva a cabo una reacción parcial de la polialcanolamina para dar una mezcla de reacción que contiene el aminopolicarboxilato a una temperatura en el intervalo de 140 a 180 °C, hasta que ha reaccionado al menos del 10 al 90 % en moles de la polialcanolamina, y porque a continuación se continúa la reacción a temperatura elevada.

40

La deshidrogenación oxidativa catalítica de polialcanolaminas puede representarse mediante la siguiente ecuación de reacción:



45 R1 = H, -COOX con X = metal alcalino, alcalinotérreo o hidrógeno

R2 = resto alquilo, alqueniilo, alquinilo, aralquilo, hidroxialquilo, hidroxialquilo, alquilencarboxilo, alquilensulfonato o bis(hidroxiethyl)

Y = metal alcalino o alcalinotérreo

- Esta reacción puede llevarse a cabo con cobre Raney como catalizador con buenos rendimientos y buena selectividad. No obstante, no puede ponerse en práctica, basándose en este sistema de catalizador, ningún procedimiento económico, dado que el cobre Raney a altas temperaturas y en condiciones básicas se desactiva muy rápidamente y de este modo sólo puede reciclarse en medida muy limitada. Por este motivo, en un catalizador adecuado están contenidos, además de cobre, también otros componentes en su masa activa, que garantizan una mayor duración y estabilidad, pero al mismo tiempo también pueden reducir la selectividad de la deshidrogenación en comparación con cobre Raney. De este modo, por ejemplo una realización correspondiente al estado de la técnica, con un catalizador de Cu/ZrO₂, si bien muestra una conversión completa de la polialcanolamina (1) ALDE-Na (R1 = COONa, R2 = CH₃) y por lo tanto con respecto a la deshidrogenación oxidativa una alta actividad catalítica, lleva sin embargo únicamente a un rendimiento de MGDA-Na₃ (sal de trisodio de ácido metilglucindiacético) del 72,5 %.
- El producto secundario principal es, con un rendimiento del 25,6 %, la sal de disodio de carboximetilalanina procedente de una escisión de enlace C-N, en adelante denominada CMA-Na₂. La formación de productos de degradación de este tipo durante la deshidrogenación oxidativa se conoce de la bibliografía.
- Por el contrario, los inventores han descubierto que la selectividad de la deshidrogenación anterior puede aumentarse claramente mediante elección de condiciones de reacción específicas:

- con respecto a la temperatura de reacción se descubrió, en el ejemplo de la polialcanolamina (1) con R1 = COONa y R2 = CH₃ (en adelante denominada ALDE-Na₃), que en el caso de la realización de la reacción a, de forma constante, 170 °C se forma menos CMA-Na₂ como producto secundario (rotura de enlace C-N) que a, de forma constante, 190 °C, pero al mismo tiempo aumenta claramente el tiempo de reacción necesario para la conversión completa. Esto es desventajoso bajo puntos de vista económicos, dado que este modo de proceder está claramente relacionado con bajos rendimientos espacio-tiempo. Sorprendentemente se descubrió sin embargo que la formación de CMA-Na₂ en medida predominante, tiene lugar a partir de la propia polialcanolamina usada, y no a partir de los productos intermedios de la reacción. Por este motivo para el aumento de la selectividad es suficiente iniciar la reacción a temperatura más baja y, en función de la selectividad deseada, aumentar directamente o por pasos la temperatura de reacción tras la conversión del porcentaje necesario para ello de educto en producto intermedio o producto y, de este modo, obtener una velocidad de reacción con una selectividad prácticamente constante. De esta manera, en comparación con la reacción a baja temperatura de forma constante, puede obtenerse el aminopolicarboxilato con una selectividad prácticamente igual, sin embargo un tiempo de reacción claramente más corto.

- La deshidrogenación oxidativa catalítica de la polialcanolamina se lleva a cabo por lo tanto de acuerdo con la invención de manera que en primer lugar se lleva a cabo una reacción parcial de la polialcanolamina a una temperatura más baja, en el intervalo de 140 a 180 °C, hasta que ha reaccionado al menos del 10 al 90 % en moles de la polialcanolamina, y que a continuación se aumenta la temperatura.

- Preferentemente el intervalo de temperatura, en el que se lleva a cabo la reacción parcial, asciende a de 150 a 175 °C, en particular de 165 a 175 °C.

De manera ventajosa la reacción parcial se lleva a cabo a temperatura de reacción más baja, hasta que la cantidad de la polialcanolamina que ha reaccionado asciende a del 30 al 90 % en moles, preferentemente del 50 al 80 % en moles.

- Después de la reacción parcial se aumenta la temperatura preferentemente de forma directa, es decir en un único paso, o por pasos, es decir en varios pasos, hasta de 180 a 200 °C, en particular hasta de 185 a 195 °C.

Preferentemente, la deshidrogenación oxidativa catalítica de la polialcanolamina se lleva a cabo en presencia de agua como disolvente.

- Se descubrió que, además de la influencia descrita anteriormente de la temperatura sobre la selectividad de la reacción, también desempeña un papel la concentración del agua en la mezcla de reacción:

- El agua usada preferentemente como disolvente, a concentración creciente, no ejerce sorprendentemente sólo un efecto de dilución, que disminuye la velocidad de reacción, sino que tiene también una influencia negativa sobre la selectividad de la reacción. De este modo se descubrió que el rendimiento de CMA-Na₂, con el uso del educto ALDE-Na en una solución con un 58 % en peso de agua asciende ya al 12 %, con un rendimiento de MGDANa₃ de únicamente el 50 %, mientras que en un modo de proceder concentrado (37 % en peso en lugar del 58 % en peso agua en la mezcla de reacción), se consigue un rendimiento de CMA-Na₂ similar con un rendimiento de MGDA-Na₃ de, por lo menos, el 81 %. Contenidos de agua aún claramente más bajos en la mezcla de reacción pueden realizarse con mayor dificultad en la práctica, dado que, debido al comportamiento viscoso de los eductos y productos, el catalizador ya no puede suspenderse de forma óptima. El procedimiento se lleva a cabo por lo tanto preferentemente de manera que la concentración del agua en la mezcla de reacción asciende a del 30 al 80 % en peso, preferentemente del 35 al 60 % en peso, en particular del 40 al 55 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla de reacción.

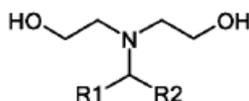
Además se descubrió que con una concentración de catalizador creciente en la mezcla de reacción no sólo aumenta la velocidad de reacción de la deshidrogenación oxidativa, sino que sorprendentemente también aumenta la selectividad de la reacción, de modo que por ejemplo mediante el aumento de la cantidad de catalizador desde 3 g/mol de ALDE-Na (R1 = COONa, R2 = CH₃) hasta 40 g/mol de ALDE-Na, el rendimiento de MGDA-Na₃, con conversión constante, aumenta desde el 72,5 % hasta escasamente el 90 % y el rendimiento de CMA-Na₂, por el contrario, disminuye.

De acuerdo con la invención se lleva a cabo por lo tanto el procedimiento preferentemente de manera que la cantidad de catalizador usada está dimensionada de modo que sólo corresponde a de 0,40 g a 2,00 g de cobre, preferentemente de 1,00 g a 1,70 g de cobre, de manera especialmente preferente de 1,40 g a 1,60 g de cobre por mol de grupo hidroxilo que va a reaccionar en la polialcanolamina.

La relación de la masa de MGDA-Na₃ con respecto a CMA-Na₂ en el producto de salida de reacción de la deshidrogenación oxidativa, puede verse claramente afectada por las condiciones anteriores a favor de MGDA-Na₃ y mejorarse de forma significativa por lo tanto la calidad de producto.

Se denominan aminopolicarboxilatos en el presente documento, aminocarboxilatos con tres o cuatro grupos ácido carboxílico desprotonados. Los aminopolicarboxilatos con tres grupos ácido carboxílico desprotonados son en particular sales del ácido metilglicindiacético así como del ácido nitrilotriacético, aminopolicarboxilatos con cuatro grupos ácido carboxílico desprotonados son en particular sales del ácido glutámico-ácido diacético y ácido etilendiaminotetraacético. Debido a estas estructuras pueden usarse los aminopolicarboxilatos de manera ventajosa como formadores de complejo.

La polialcanolamina se selecciona de manera ventajosa del grupo de los compuestos con la fórmula general



en la que R1 = H o COOX con X = metal alcalino, alcalinotérreo o hidrógeno y R2 = un resto alquilo, alqueniilo, alquinilo, aralquilo, hidroxialquilo, hidroxialquilo, alquilencarboxilo, alquilensulfonato o un resto bis(hidroxietil)aminoalquilenilo.

R2 es preferentemente un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 30 átomos de carbono, que opcionalmente puede contener también anillos, un resto alqueniilo lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de carbono, que puede contener opcionalmente también anillos, un resto hidroxialquilo lineal o ramificado con 1 a 30 átomos de carbono, un resto alquilencarboxilato con 2 a 30 átomos de carbono, un resto alquilensulfonato con 1 a 30 átomos de carbono o un resto bis(hidroxietil)aminoalquilenilo lineal con 1-10 átomos de carbono.

Se prefieren especialmente compuestos que se derivan de los aminoácidos alanina (R1 = COOX; R2 = CH₃), ácido glutámico (R1 = COOX; R2 = CH₂-CH₂-COOX) y serina (R1 = COOX; R2 = CH₂-OH), o de etilendiamina (R1 = H; R2 = CH₂-N(CH₂-CH₂-OH)₂) o trietanolamina (R1 = H, R2 = CH₂-OH).

Si, con respecto a la polialcanolamina se trata de un compuesto quiral con al menos un átomo de carbono asimétrico, de modo que éste puede usarse en forma enantioméricamente rica, escalémica o también racémica.

Como base se usa preferentemente un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo, en particular hidróxido de sodio o de potasio. Esto se produce de manera ventajosa como solución acuosa, preferentemente como solución acuosa al 50 % en peso.

La presión de reacción se ajusta de manera ventajosa de modo que el hidrógeno formado se evacue de forma continua. Se prefiere una presión desde presión normal hasta 10 MPa (100 bar) de presión absoluta, de manera especialmente preferente de 0,5-5 MPa (5-50 bar) de presión absoluta y de manera muy especialmente preferente de 0,8-2 MPa (8-20 bar) de presión absoluta.

El procedimiento se lleva a cabo preferentemente en un modo de proceder por lotes.

Un procedimiento, en el que la polialcanolamina se produce mediante alcoxilación de la amina en la que se basa o del aminoácido en el que se basa, y se deshidrogena directamente, se prefiere especialmente. Una deshidrogenación directa significa que no tiene lugar ninguna separación instrumental basada en diferentes puntos de ebullición de sustancias con puntos de ebullición superiores a 200°C (a presión normal) entre la alcoxilación y la deshidrogenación oxidativa. Esto es sencillo desde el punto de vista de los aparatos y ahorra por lo tanto una operación con una calidad de producto final adecuada de forma comparable.

En este sentido, puede procederse preferentemente de acuerdo con el procedimiento descrito en la solicitud de patente europea con el número de solicitud EP 11 162 091.0, según el cual se parte de un aminoácido, que se hace reaccionar, en una primera etapa de procedimiento, con óxido de etileno para dar una mezcla de productos

intermedios, que contiene la dialcanolamina correspondiente, y después se hace reaccionar la mezcla de productos intermedios en una segunda etapa de procedimiento de forma catalítica con el uso de una base para dar el aminopolicarboxilato correspondiente, alimentándose el aminoácido antes de la reacción con óxido de etileno en la primera etapa de procedimiento a una neutralización parcial con 0,70 a 0,99 equivalentes de base por grupo ácido o usándose en la primera etapa de procedimiento un aminoácido parcialmente neutralizado con 0,70 a 0,99 equivalentes de base por grupo ácido.

El catalizador, que contiene del 1 al 90 % en peso de cobre, con respecto al peso total del mismo, puede usarse por ejemplo como polvo o cuero moldeado (por ejemplo extruidos, comprimidos, etc.), como contacto completo o como catalizador soportado.

El producto final del procedimiento se usa opcionalmente de acuerdo con las medidas de tratamiento posterior sencillas, descritas al principio, por ejemplo como aditivo para formulaciones de limpieza técnicas para superficies duras de metal, plástico, laca o vidrio, en formulaciones de limpieza alcalinas para la industria de las bebidas y alimentaria, en particular para la limpieza de botellas en la industria de las bebidas así como para la limpieza de aparatos en lecherías, en fábricas de cerveza, en la industria conservera, la industria de productos de panadería y pastelería, la industria azucarera, la industria de procesamiento de grasas y la industria de procesamiento de carnes, en formulaciones para la limpieza de la vajilla, en particular en agentes libres de fosfato para la limpieza de la vajilla a máquina en máquinas lavavajillas en el sector doméstico o en establecimientos comerciales, por ejemplo grandes cocinas o restaurantes, en soluciones de blanqueo en la industria papelera, en soluciones de blanqueo y fijadoras de blanqueo fotográficas, en el tratamiento previo y el blanqueo en la industria textil, en baños galvánicos para enmascarar cationes de metales pesados que impurifican, además en el sector de la nutrición vegetal para eliminar déficits de metales pesados como complejos de cobre, hierro, manganeso y/o zinc. El uso es en principio ventajoso sobre todo allí donde precipitaciones de sales de calcio, magnesio o metales pesados, perturban procedimientos técnicos y por lo tanto deben impedirse (evitar depósitos e incrustaciones en tanques, tuberías, toberas de pulverización o en general sobre superficies lisas). Además, los aminopolicarboxilatos pueden usarse para la estabilización de fosfatos en baños desengrasantes alcalinos y para evitar la precipitación de jabones calcáreos, para evitar de este modo el "deslucido" de superficies no de hierro y prolongar la duración de baños de limpieza alcalinos. Además, se emplean en formulaciones de agente de lavado en polvo o líquido para el lavado de materiales textiles como adyuvante y agente conservante. En jabones impiden descomposiciones oxidativas, catalizadas por metal, tal como también en productos farmacéuticos, productos cosméticos y alimentos.

La presente invención se explica en detalle a continuación mediante ejemplos no limitativos:

Preparación de la solución acuosa de partida de polialcanolamina

Se suspendieron 4,365 kg (49,00 mol) de alanina en 2,623 kg de agua y se mezclaron con 3,897 kg (49,00 mol) de hidróxido de sodio al 50,3 % en peso. La mezcla resultante se cargó en un autoclave de 20 l (Material 2.4610) y después de inertización correspondiente se cargó con 2 MPa (20 bar) de nitrógeno. A continuación se dosificaron 4,749 kg (107,8 mol) de óxido de etileno a 40-45 °C en el plazo de 12,5 h y se agitó durante otras 3 h más a esta temperatura. Después de eliminarse los restos sin reaccionar de óxido de etileno se vació el autoclave. De esta manera se obtuvieron 15,634 kg de producto de salida de reacción acuoso como solución clara, incolora, viscosa.

Ejemplo comparativo 1:

Deshidrogenación oxidativa con Cu/ZrO₂ como catalizador

314 g (0,99 mol con respecto a alanina) de la solución acuosa de partida de polialcanolamina anterior se dispusieron con 197,9 g (2,39 mol) de hidróxido de sodio al 50 % en peso, 32 g de agua y 3 g de Cu/ZrO₂ (ajuste de la patente DE 3505208) en un autoclave de 1,7 l (Material 2.4610). El reactor se cerró, se cargó con 0,5 MPa (5 bar) de nitrógeno y a continuación se calentó hasta 190 °C en el plazo de 2,25 h. Esta temperatura se mantuvo durante 72 h. La velocidad de giro del agitador durante toda la duración de ensayo era de 500 rpm. El hidrógeno generado se evacuó de forma continua a través de una válvula de mantenimiento de presión que regula a 1 MPa (10 bar). Después del final del ensayo se lavó el reactor a temperatura ambiente con nitrógeno, el producto de salida de reacción se diluyó con 411 g de agua y entonces se vació. El producto se obtuvo como solución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento (= selectividad * conversión) de sal de trisodio de ácido metilglicina-N,N-diacético (MGDA-Na₃) del 72,5 % del teórico con respecto a alanina usada. El rendimiento de sal de disodio de carboximetilalanina (CMA-Na₂) ascendió al 25,6 % del teórico con respecto a alanina usada. Por lo tanto se comporta la masa obtenida de MGDA-Na₃ con respecto a la masa obtenida de CMA-Na₂ como 1 con respecto a 0,25.

Ejemplo comparativo 2:

Deshidrogenación oxidativa con Cu/ZrO₂ como catalizador

316 g (0,99 mol con respecto a alanina) de la solución acuosa de partida de polialcanolamina anterior se dispusieron con 181,6 g (2,27 mol) de hidróxido de sodio al 50 % en peso, 32 g de agua y 30 g de Cu/ZrO₂ (ajuste de la patente DE 3505208) en un autoclave de 1,7 l (Material 2.4610). El reactor se cerró, se cargó con 0,5 MPa (5 bar) de

5 nitrógeno y a continuación se calentó hasta 190 °C en el plazo de 2,25 h. Esta temperatura se mantuvo durante 16 h. La velocidad de giro del agitador durante toda la duración de ensayo era de 500 rpm. El hidrógeno generado se evacuó de forma continua a través de una válvula de mantenimiento de presión que regula a 1 MPa (10 bar). Después del final del ensayo se lavó el reactor a temperatura ambiente con nitrógeno, el producto de salida de reacción se diluyó con 407 g de agua y entonces se vació. El producto se obtuvo como solución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento (= selectividad * conversión) de sal de trisodio de ácido metilglicin-N,N-diacético (MGDA-Na₃) del 85,8 % del teórico con respecto a alanina usada. El rendimiento de sal de disodio de carboximetilalanina (CMA-Na₂) ascendió al 8,6 % del teórico con respecto a alanina usada.

10 Por lo tanto se comporta la masa obtenida de MGDA-Na₃ con respecto a la masa obtenida de CMA-Na₂ como 1 con respecto a 0,07.

El rendimiento espacio-tiempo ascendió a 7,42 g/l*h.

Ejemplo comparativo 3:

Deshidrogenación oxidativa con Cu/ZrO₂ como catalizador

15 316 g (0,99 mol con respecto a alanina) de la solución acuosa de partida de polialcanolamina anterior se dispusieron con 181,9 g (2,28 mol) de hidróxido de sodio al 50 % en peso, 32 g de agua y 30 g de Cu/ZrO₂ (ajuste de la patente DE 3505208) en un autoclave de 1,7 l (Material 2.4610). El reactor se cerró, se cargó con 0,5 MPa (5 bar) de nitrógeno y a continuación se calentó en el plazo de 2,25 h hasta 180 °C. Esta temperatura se mantuvo durante 24 h. La velocidad de giro del agitador durante toda la duración de ensayo era de 500 rpm. El hidrógeno generado se evacuó de forma continua a través de una válvula de mantenimiento de presión que regula a 1 MPa (10 bar).
20 Después del final del ensayo se lavó el reactor a temperatura ambiente con nitrógeno, el producto de salida de reacción se diluyó con 400 g de agua y entonces se vació. El producto se obtuvo como solución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento (= selectividad * conversión) de sal de trisodio de ácido metilglicin-N,N-diacético (MGDA-Na₃) del 88,1 % del teórico con respecto a alanina usada. El rendimiento de sal de disodio de carboximetilalanina (CMA-Na₂) ascendió al 6,8 % del teórico con respecto a alanina usada.

25 Por lo tanto se comporta la masa obtenida de MGDA-Na₃ con respecto a la masa obtenida de CMA-Na₂ como 1 con respecto a 0,05.

El rendimiento espacio-tiempo ascendió a 5,30 g/l*h.

Ejemplo comparativo 4:

Deshidrogenación oxidativa con Cu/ZrO₂ como catalizador

30 316 g (0,99 mol con respecto a alanina) de la solución acuosa de partida de polialcanolamina anterior se dispusieron con 181,1 g (2,26 mol) de hidróxido de sodio al 50 % en peso, 32 g de agua y 30 g de Cu/ZrO₂ (ajuste de la patente DE 3505208) en un autoclave de 1,7 l (Material 2.4610). El reactor se cerró, se cargó con 0,5 MPa (5 bar) de nitrógeno y a continuación se calentó hasta 170 °C en el plazo de 2,25 h. Esta temperatura se mantuvo durante 60 h. La velocidad de giro del agitador durante toda la duración de ensayo era de 500 rpm. El hidrógeno generado se evacuó de forma continua a través de una válvula de mantenimiento de presión que regula a 1 MPa (10 bar).
35 Después del final del ensayo se lavó el reactor a temperatura ambiente con nitrógeno, el producto de salida de reacción se diluyó con 444 g de agua y entonces se vació. El producto se obtuvo como solución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento (= selectividad * conversión) de sal de trisodio de ácido metilglicin-N,N-diacético (MGDA-Na₃) del 89,6 % del teórico con respecto a alanina usada. El rendimiento de sal de disodio de carboximetilalanina (CMA-Na₂) ascendió al 4,3 % del teórico con respecto a alanina usada.

40 Por lo tanto se comporta la masa obtenida de MGDA-Na₃ con respecto a la masa obtenida de CMA-Na₂ como 1 con respecto a 0,03.

El rendimiento espacio-tiempo ascendió a 2,27 g/l*h.

45 Los ejemplos comparativos 2 a 4 muestran que una realización de la deshidrogenación oxidativa a temperaturas de reacción más bajas tiene como consecuencia un aumento de la selectividad con respecto a MGDA-Na₃. Al mismo tiempo están relacionados por lo tanto también tiempos de reacción claramente más largos y por lo tanto menores rendimientos espacio-tiempo.

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención):

Deshidrogenación oxidativa con Cu/ZrO₂ como catalizador

50 316 g (0,99 mol con respecto a alanina) de la solución acuosa de partida de polialcanolamina anterior se dispusieron con 182,3 g (2,28 mol) de hidróxido de sodio al 50 % en peso, 32 g de agua y 30 g de Cu/ZrO₂ (ajuste de la patente DE 3505208) en un autoclave de 1,7 l (Material 2.4610). El reactor se cerró, se cargó con 0,5 MPa (5 bar) de nitrógeno y a continuación se calentó hasta 170 °C en el plazo de 2,25 h. Esta temperatura se mantuvo durante 12

h, tras lo cual había reaccionado el 90 % en moles de la polialcanolamina. Después se calentó hasta 180 °C en el plazo de 30 minutos y se mantuvo esta temperatura a continuación durante 4 h. Después se calentó hasta 190 °C en el plazo de 30 minutos y se mantuvo esta temperatura a continuación durante 3 h. La velocidad de giro del agitador durante toda la duración de ensayo era de 500 rpm. El hidrógeno generado se evacuó de forma continua a través de una válvula de mantenimiento de presión que regula a 1 MPa (10 bar). Después del final del ensayo se lavó el reactor a temperatura ambiente con nitrógeno, el producto de salida de reacción se diluyó con 419 g de agua y entonces se vació. El producto se obtuvo como solución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento (= selectividad * conversión) de sal de trisodio de ácido metilglicín-N,N-diacético (MGDA-Na₃) del 89,4 % del teórico con respecto a alanina usada. El rendimiento de sal de disodio de carboximetilalanina (CMA-Na₂) ascendió al 5,0 % del teórico con respecto a alanina usada.

Por lo tanto se comporta la masa obtenida de MGDA-Na₃ con respecto a la masa obtenida de CMA-Na₂ como 1 con respecto a 0,04.

El rendimiento espacio-tiempo ascendió a 6,34 g/l*h.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención):

15 Deshidrogenación oxidativa con Cu/ZrO₂ como catalizador

316 g (0,99 mol con respecto a alanina) de la solución acuosa de partida de polialcanolamina anterior se dispusieron con 182,0 g (2,28 mol) de hidróxido de sodio al 50 % en peso, 32 g de agua y 30 g de Cu/ZrO₂ (ajuste de la patente DE 3505208) en un autoclave de 1,7 l (Material 2.4610). El reactor se cerró, se cargó con 0,5 MPa (5 bar) de nitrógeno y a continuación se calentó hasta 170 °C en el plazo de 2,25 h. Esta temperatura se mantuvo durante 6 h, tras lo cual había reaccionado el 70 % en moles de la polialcanolamina. Después se calentó hasta 180 °C en el plazo de 30 minutos y se mantuvo esta temperatura a continuación durante 4 h. Después se calentó hasta 190 °C en el plazo de 30 minutos y se mantuvo esta temperatura a continuación durante 3 h. La velocidad de giro del agitador durante toda la duración de ensayo era de 500 rpm. El hidrógeno generado se evacuó de forma continua a través de una válvula de mantenimiento de presión que regula a 1 MPa (10 bar). Después del final del ensayo se lavó el reactor a temperatura ambiente con nitrógeno, el producto de salida de reacción se diluyó con 394 g de agua y entonces se vació. El producto se obtuvo como solución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento (= selectividad * conversión) de sal de trisodio de ácido metilglicín-N,N-diacético (MGDA-Na₃) del 90,0 % del teórico con respecto a alanina usada. El rendimiento de sal de disodio de carboximetilalanina (CMA-Na₂) ascendió al 5,2 % del teórico con respecto a alanina usada.

Por lo tanto se comporta la masa obtenida de MGDA-Na₃ con respecto a la masa obtenida de CMA-Na₂ como 1 con respecto a 0,04.

El rendimiento espacio-tiempo ascendió a 8,75 g/l*h.

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención):

Deshidrogenación oxidativa con Cu/ZrO₂ como catalizador

316 g (0,99 mol con respecto a alanina) de la solución acuosa de partida de polialcanolamina anterior se dispusieron con 182,0 g (2,28 mol) de hidróxido de sodio al 50 % en peso, 32 g de agua y 30 g de Cu/ZrO₂ (ajuste de la patente DE 3505208) en un autoclave de 1,7 l (Material 2.4610). El reactor se cerró, se cargó con 0,5 MPa (5 bar) de nitrógeno y a continuación se calentó hasta 170 °C en el plazo de 2,25 h. Esta temperatura se mantuvo durante 6 h, tras lo cual había reaccionado el 70 % en moles de la polialcanolamina. Después se calentó hasta 180 °C en el plazo de 30 minutos y se mantuvo esta temperatura a continuación durante 2 h. Después se calentó hasta 190 °C en el plazo de 30 minutos y se mantuvo esta temperatura a continuación durante 3 h. La velocidad de giro del agitador durante toda la duración de ensayo era de 500 rpm. El hidrógeno generado se evacuó de forma continua a través de una válvula de mantenimiento de presión que regula a 1 MPa (10 bar). Después del final del ensayo se lavó el reactor a temperatura ambiente con nitrógeno, el producto de salida de reacción se diluyó con 423 g de agua y entonces se vació. El producto se obtuvo como solución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento (= selectividad * conversión) de sal de trisodio de ácido metilglicín-N,N-diacético (MGDA-Na₃) del 88,8 % del teórico con respecto a alanina usada. El rendimiento de sal de disodio de carboximetilalanina (CMA-Na₂) ascendió al 5,6 % del teórico con respecto a alanina usada.

Por lo tanto se comporta la masa obtenida de MGDA-Na₃ con respecto a la masa obtenida de CMA-Na₂ como 1 con respecto a 0,04.

El rendimiento espacio-tiempo ascendió a 9,84 g/l*h.

Los Ejemplos 1-3 muestran que un modo de proceder de acuerdo con la invención en tiempos de reacción más cortos lleva a iguales rendimientos de producto de valor que un modo de proceder constante a baja temperatura y tiempo de reacción correspondientemente más largo.

Ejemplo comparativo 5:**Deshidrogenación oxidativa con Cu/ZrO₂ como catalizador**

5 316 g (0,99 mol con respecto a alanina) de la solución acuosa de partida de polialcanolamina anterior se dispusieron con 182,4 g (2,28 mol) de hidróxido de sodio al 50 % en peso, 182 g de agua y 10 g de Cu/ZrO₂ (ajuste de la patente DE 3505208) en un autoclave de 1,7 l (Material 2.4610). El reactor se cerró, se cargó con 0,5 MPa (5 bar) de nitrógeno y a continuación se calentó hasta 190 °C en el plazo de 2,25 h. Esta temperatura se mantuvo durante 16 h. La velocidad de giro del agitador durante toda la duración de ensayo era de 500 rpm. El hidrógeno generado se evacuó de forma continua a través de una válvula de mantenimiento de presión que regula a 1 MPa (10 bar).
 10 Después del final del ensayo se lavó el reactor a temperatura ambiente con nitrógeno, el producto de salida de reacción se diluyó con 256 g de agua y entonces se vació. El producto se obtuvo como solución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento (= selectividad * conversión) de sal de trisodio de ácido metilglicin-N,N-diacético (MGDA-Na₃) del 49,4 % del teórico con respecto a alanina usada. El rendimiento de sal de disodio de carboximetilalanina (CMA-Na₂) ascendió al 12,9 % del teórico con respecto a alanina usada.

15 Por lo tanto se comporta la masa obtenida de MGDA-Na₃ con respecto a la masa obtenida de CMA-Na₂ como 1 con respecto a 0,18.

Ejemplo comparativo 6:**Deshidrogenación oxidativa con Cu/ZrO₂ como catalizador**

20 316 g (0,99 mol con respecto a alanina) de la solución acuosa de partida de polialcanolamina anterior se dispusieron con 181,9 g (2,28 mol) de hidróxido de sodio al 50 % en peso, 32 g de agua y 10 g de Cu/ZrO₂ (ajuste de la patente DE 3505208) en un autoclave de 1,7 l (Material 2.4610). El reactor se cerró, se cargó con 0,5 MPa (5 bar) de nitrógeno y a continuación se calentó hasta 190 °C en el plazo de 2,25 h. Esta temperatura se mantuvo durante 16 h. La velocidad de giro del agitador durante toda la duración de ensayo era de 500 rpm. El hidrógeno generado se evacuó de forma continua a través de una válvula de mantenimiento de presión que regula a 1 MPa (10 bar).
 25 Después del final del ensayo se lavó el reactor a temperatura ambiente con nitrógeno, el producto de salida de reacción se diluyó con 425 g de agua y entonces se vació. El producto se obtuvo como solución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento (= selectividad * conversión) de sal de trisodio de ácido metilglicin-N,N-diacético (MGDA-Na₃) del 76,2 % del teórico con respecto a alanina usada. El rendimiento de sal de disodio de carboximetilalanina (CMA-Na₂) ascendió al 16,0 % del teórico con respecto a alanina usada.

30 Por lo tanto se comporta la masa obtenida de MGDA-Na₃ con respecto a la masa obtenida de CMA-Na₂ como 1 con respecto a 0,15.

Ejemplo comparativo 7:**Deshidrogenación oxidativa con Cu/ZrO₂ como catalizador**

35 253 g (0,98 mol con respecto a alanina) de la solución acuosa de partida de polialcanolamina anterior concentrada mediante destilación se dispusieron con 182,3 g (2,28 mol) de hidróxido de sodio al 50 % en peso, 37 g de agua y 10 g de Cu/ZrO₂ (ajuste de la patente DE 3505208) en un autoclave de 1,7 l (Material 2.4610). El reactor se cerró, se cargó con 0,5 MPa (5 bar) de nitrógeno y a continuación se calentó hasta 190 °C en el plazo de 2,25 h. Esta temperatura se mantuvo durante 16 h. La velocidad de giro del agitador durante toda la duración de ensayo era de 500 rpm. El hidrógeno generado se evacuó de forma continua a través de una válvula de mantenimiento de presión que regula a 1 MPa (10 bar). Después del final del ensayo se lavó el reactor a temperatura ambiente con nitrógeno,
 40 el producto de salida de reacción se diluyó con 431 g de agua y entonces se vació. El producto se obtuvo como solución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento (= selectividad * conversión) de sal de trisodio de ácido metilglicin-N,N-diacético (MGDA-Na₃) del 81,8 % del teórico con respecto a alanina usada. El rendimiento de sal de disodio de carboximetilalanina (CMA-Na₂) ascendió al 13,9 % del teórico con respecto a alanina usada.

45 Por lo tanto se comporta la masa obtenida de MGDA-Na₃ con respecto a la masa obtenida de CMA-Na₂ como 1 con respecto a 0,12.

Ejemplo comparativo 8:**Deshidrogenación oxidativa con Cu/ZrO₂ como catalizador**

50 274 g (0,98 mol con respecto a alanina) de la solución acuosa de partida de polialcanolamina anterior concentrada mediante destilación se dispusieron con 182,6 g (2,28 mol) de hidróxido de sodio al 50 % en peso y 10 g de Cu/ZrO₂ (ajuste de la patente DE 3505208) en un autoclave de 1,7 l (Material 2.4610). El reactor se cerró, se cargó con 0,5 MPa (5 bar) de nitrógeno y a continuación se calentó hasta 190 °C en el plazo de 2,25 h. Esta temperatura se mantuvo durante 16 h. La velocidad de giro del agitador durante toda la duración de ensayo era de 500 rpm. El hidrógeno generado se evacuó de forma continua a través de una válvula de mantenimiento de presión que regula a

1 MPa (10 bar). Después del final del ensayo se lavó el reactor a temperatura ambiente con nitrógeno, el producto de salida de reacción se diluyó con 471 g de agua y entonces se vació. El producto se obtuvo como solución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento (= selectividad * conversión) de sal de trisodio de ácido metilglicin-N,N-diacético (MGDA-Na₃) del 70,4 % del teórico con respecto a alanina usada. El rendimiento de sal de disodio de carboximetilalanina (CMA-Na₂) ascendió al 7,8 % del teórico con respecto a alanina usada.

Por lo tanto se comporta la masa obtenida de MGDA-Na₃ con respecto a la masa obtenida de CMA-Na₂ como 1 con respecto a 0,08.

Los ejemplos comparativos 5 a 8 muestran que para la selectividad de la deshidrogenación oxidativa desempeña un papel importante el contenido de agua en la mezcla de reacción, sin embargo, sólo a través del ajuste del contenido de agua, no puede alcanzarse aún una selectividad suficiente.

Ejemplo comparativo 9:

Deshidrogenación oxidativa con Cu/ZrO₂ como catalizador

316 g (0,99 mol con respecto a alanina) de la solución acuosa de partida de polialcanolamina anterior se dispusieron con 181,7 g (2,27 mol) de hidróxido de sodio al 50 % en peso, 32 g de agua y 10 g de Cu/ZrO₂ (ajuste de la patente DE 3505208) en un autoclave de 1,7 l (Material 2.4610). El reactor se cerró, se cargó con 0,5 MPa (5 bar) de nitrógeno y a continuación se calentó hasta 190 °C en el plazo de 2,25 h. Esta temperatura se mantuvo durante 16 h. La velocidad de giro del agitador durante toda la duración de ensayo era de 500 rpm. El hidrógeno generado se evacuó de forma continua a través de una válvula de mantenimiento de presión que regula a 1 MPa (10 bar). Después del final del ensayo se lavó el reactor a temperatura ambiente con nitrógeno, el producto de salida de reacción se diluyó con 404 g de agua y entonces se vació. El producto se obtuvo como solución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento (= selectividad * conversión) de sal de trisodio de ácido metilglicin-N,N-diacético (MGDA-Na₃) del 77,2 % del teórico con respecto a alanina usada. El rendimiento de sal de disodio de carboximetilalanina (CMA-Na₂) ascendió al 18,2 % del teórico con respecto a alanina usada.

Por lo tanto se comporta la masa obtenida de MGDA-Na₃ con respecto a la masa obtenida de CMA-Na₂ como 1 con respecto a 0,17.

Ejemplo comparativo 10:

Deshidrogenación oxidativa con Cu/ZrO₂ como catalizador

316 g (0,99 mol con respecto a alanina) de la solución acuosa de partida de polialcanolamina anterior se dispusieron con 182,1 g (2,28 mol) de hidróxido de sodio al 50 % en peso, 32 g de agua y 20 g de Cu/ZrO₂ (ajuste de la patente DE 3505208) en un autoclave de 1,7 l (Material 2.4610). El reactor se cerró, se cargó con 0,5 MPa (5 bar) de nitrógeno y a continuación se calentó hasta 190 °C en el plazo de 2,25 h. Esta temperatura se mantuvo durante 16 h. La velocidad de giro del agitador durante toda la duración de ensayo era de 500 rpm. El hidrógeno generado se evacuó de forma continua a través de una válvula de mantenimiento de presión que regula a 1 MPa (10 bar). Después del final del ensayo se lavó el reactor a temperatura ambiente con nitrógeno, el producto de salida de reacción se diluyó con 411 g de agua y entonces se vació. El producto se obtuvo como solución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento (= selectividad * conversión) de sal de trisodio de ácido metilglicin-N,N-diacético (MGDA-Na₃) del 77,8 % del teórico con respecto a alanina usada. El rendimiento de sal de disodio de carboximetilalanina (CMA-Na₂) ascendió al 11,3 % del teórico con respecto a alanina usada.

Por lo tanto se comporta la masa obtenida de MGDA-Na₃ con respecto a la masa obtenida de CMA-Na₂ como 1 con respecto a 0,10.

Ejemplo comparativo 11:

Deshidrogenación oxidativa con Cu/ZrO₂ como catalizador

316 g (0,99 mol con respecto a alanina) de la solución acuosa de partida de polialcanolamina anterior se dispusieron con 181,6 g (2,27 mol) de hidróxido de sodio al 50 % en peso, 32 g de agua y 30 g de Cu/ZrO₂ (ajuste de la patente DE 3505208) en un autoclave de 1,7 l (Material 2.4610). El reactor se cerró, se cargó con 0,5 MPa (5 bar) de nitrógeno y a continuación se calentó hasta 190 °C en el plazo de 2,25 h. Esta temperatura se mantuvo durante 16 h. La velocidad de giro del agitador durante toda la duración de ensayo era de 500 rpm. El hidrógeno generado se evacuó de forma continua a través de una válvula de mantenimiento de presión que regula a 1 MPa (10 bar). Después del final del ensayo se lavó el reactor a temperatura ambiente con nitrógeno, el producto de salida de reacción se diluyó con 407 g de agua y entonces se vació. El producto se obtuvo como solución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento (= selectividad * conversión) de sal de trisodio de ácido metilglicin-N,N-diacético (MGDA-Na₃) del 85,8 % del teórico con respecto a alanina usada. El rendimiento de sal de disodio de carboximetilalanina (CMA-Na₂) ascendió al 8,6 % del teórico con respecto a alanina usada.

Por lo tanto se comporta la masa obtenida de MGDA-Na₃ con respecto a la masa obtenida de CMA-Na₂ como 1 con respecto a 0,07.

Ejemplo comparativo 12:

Deshidrogenación oxidativa con Cu/ZrO₂ como catalizador

5 316 g (0,99 mol con respecto a alanina) de la solución acuosa de partida de polialcanolamina anterior se dispusieron con 181,8 g (2,27 mol) de hidróxido de sodio al 50 % en peso, 32 g de agua y 40 g de Cu/ZrO₂ (ajuste de la patente DE 3505208) en un autoclave de 1,7 l (Material 2.4610). El reactor se cerró, se cargó con 0,5 MPa (5 bar) de nitrógeno y a continuación se calentó hasta 190 °C en el plazo de 2,25 h. Esta temperatura se mantuvo durante 16 h. La velocidad de giro del agitador durante toda la duración de ensayo era de 500 rpm. El hidrógeno generado se evacuó de forma continua a través de una válvula de mantenimiento de presión que regula a 1 MPa (10 bar).
10 Después del final del ensayo se lavó el reactor a temperatura ambiente con nitrógeno, el producto de salida de reacción se diluyó con 400 g de agua y entonces se vació. El producto se obtuvo como solución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento (= selectividad * conversión) de sal de trisodio de ácido metilglicin-N,N-diacético (MGDA-Na₃) del 89,5 % del teórico con respecto a alanina usada. El rendimiento de sal de disodio de carboximetilalanina (CMA-Na₂) ascendió al 7,5 % del teórico con respecto a alanina usada.
15

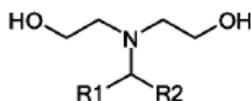
Por lo tanto se comporta la masa obtenida de MGDA-Na₃ con respecto a la masa obtenida de CMA-Na₂ como 1 con respecto a 0,06.

20 Los ejemplos comparativos 9 a 12 muestran que cantidades usadas crecientes no sólo aumentan la velocidad, sino también la selectividad de la deshidrogenación oxidativa. Sin embargo sólo a través del ajuste de la cantidad de catalizador no puede alcanzarse aún una selectividad suficiente.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la preparación de aminopolicarboxilatos a partir de las polialcanolaminas correspondientes mediante deshidrogenación oxidativa en presencia de un catalizador que contiene del 1 al 90 % en peso de cobre, con respecto al peso total del catalizador, con el uso de una base, **caracterizado porque** en primer lugar se lleva a cabo una reacción parcial de la polialcanolamina para dar una mezcla de reacción que contiene el aminopolicarboxilato a una temperatura en el intervalo de 140 a 180 °C, hasta que ha reaccionado al menos del 10 al 90 % en moles de la polialcanolamina, y porque a continuación se continúa la reacción a temperatura elevada.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la alcanolamina se selecciona del grupo de las polialcanolaminas de fórmula:



en la que R1 = H o COOX con X = metal alcalino, metal alcalinotérreo o hidrógeno y R2 = un resto alquilo, alqueniilo, alquinilo, aralquilo, hidroxialquilo, hidroxialarquilo, alquilencarboxilo, alquilensulfonato o un resto bis(hidroxietil)aminoalquilenilo.

15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** R1 = H y R2 = -CH₂OH, o R1 = COOX y R2 = CH₃, o R1 = COOX y R2 = CH₂-CH₂-COOX, o R1 = H y R2 = CH₂-N(C₂H₄OH)₂.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el intervalo de temperatura, en el que se lleva a cabo la reacción parcial, asciende a de 150 a 175 °C, preferentemente de 165 a 175 °C.

20 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la cantidad de la polialcanolamina que ha reaccionado antes de aumentar la temperatura de reacción asciende a del 30 al 90 % en moles, preferentemente del 50 al 80 % en moles.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la temperatura después de la reacción parcial se aumenta directamente o por pasos hasta de 180 a 200 °C, preferentemente hasta de 185 a 195 °C.

25 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la deshidrogenación oxidativa catalítica se lleva a cabo en presencia de agua como disolvente.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** la concentración del agua en la mezcla de reacción asciende a del 30 al 80 % en peso, preferentemente del 35 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 al 55 % en peso.

30 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la cantidad de catalizador usada está dimensionada de modo que corresponde a de 0,40 g a 2,00 g de cobre, preferentemente de 1,00 g a 1,70 g de cobre, de manera especialmente preferente de 1,40 g a 1,60 g de cobre por mol de grupo hidroxilo que va a reaccionar en la polialcanolamina.

35 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** como polialcanolamina se usa una mezcla de productos intermedios, que contiene una dialcanolamina, que se obtiene mediante etoxilación de un aminoácido, suministrándose el aminoácido antes de la reacción con óxido de etileno a una neutralización parcial con 0,70 a 0,99 equivalentes de base por grupo ácido o porque se suministra a la reacción con óxido de etileno un aminoácido parcialmente neutralizado con 0,70 a 0,99 equivalentes de base por grupo ácido.