

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 754**

51 Int. Cl.:

C07C 231/02 (2006.01)

C07C 233/47 (2006.01)

C07C 233/49 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2012 PCT/EP2012/064772**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2013 WO13014268**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2012 E 12740172 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016 EP 2736878**

54 Título: **Procedimiento de preparación de tensioactivos a base de ácido acil amido carboxílico graso**

30 Prioridad:

28.07.2011 US 201113192489
05.01.2012 US 201213343726

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.12.2016

73 Titular/es:

UNILEVER N.V. (100.0%)
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

HARICHIAN, BIJAN;
AU, VAN;
AHTCHI-ALI, BADREDDINE;
WINTERS, JOHN, ROBERT y
DIVONE, PETER, ANTHONY

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 592 754 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 de preparación de tensioactivos a base de ácido acil amido carboxílico graso

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir tensioactivos a base de ácidos acilamidocarboxílicos grasos.

La técnica relacionada

- 10 Las sales de ácidos acilamidocarboxílicos grasos son tensioactivos deseables. Poseen buena solubilidad en agua, buenas propiedades de detergencia y de generación de espuma. Más especialmente son suaves para la piel. Desafortunadamente la cantidad y el nivel de uso son limitados porque su producción es cara.

- 15 La ruta comercial más tradicional y actual para las sales de ácidos acilamidocarboxílicos grasos se encuentra en la Patente de EE.UU. n.º 6.703.517 (Hattori y col.). La síntesis se logra haciendo reaccionar el aminoácido con derivados de ácidos grasos activados, especialmente cloruros de acilo graso. El procedimiento requiere un equivalente molar de álcali para retirar el subproducto de cloruro de hidrógeno de la reacción. Hay evidentes problemas de eliminación de desechos con los subproductos y el coste añadido del cloruro no se recupera totalmente.

La Patente de EE.UU. n.º 7.439.388 B2 (Harichian y col.) describe un procedimiento en el que el amido alcohol primario se oxida en un ácido amidocarboxílico correspondiente con alto rendimiento. Es ilustrativa la conversión de cocomonetanolamida en N-cocoilglicina, mediada por el uso de un catalizador de nitróxido trabado.

- 20 El documento WO 2008/019807 A1 (Clariant International Ltd.) describe un procedimiento para preparar glicinatos de acilo por oxidación de monoetanolamidas de ácido graso utilizando un catalizador de metales de grupos de transición, particularmente, un catalizador de nanotamaño de oro sobre dióxido de titanio.

- 25 La esterificación directa y la interesterificación son vías que también se investigaron anteriormente. La Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. n.º 2006/0239952 A1 (Hattori) describe una reacción entre un aminoácido neutro y un ácido graso de cadena larga catalizada por una sustancia alcalina, como ser hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Por ejemplo, la reacción entre glicina y ácido láurico produce los productos acilados lauroilglicina y lauroilglicilglicina. Los subproductos significativos incluyen las formas no aciladas tales como glicilglicina y glicildicetopiperazina, así como también glicina sin reaccionar. Se dice que la reacción es altamente eficaz (rendimiento de las formas aciladas) pero esto se produce porque la relación entre el material de partida de ácido láurico a glicina es extremadamente alta.

- 30 El documento GB 1 337 782 (Rohm GmbH) describe un procedimiento de interesterificación para la preparación de sales de ácidos N-acilaminocarboxílicos. Se hace reaccionar un ácido carboxílico o una amida del mismo con un ácido aminocarboxílico que contiene al menos tres átomos de carbono, realizándose la reacción en presencia de al menos una cantidad estequiométrica (en base al ácido aminocarboxílico) de cationes formadores de sales. Entre los ácidos aminocarboxílicos, solamente se dijo que la glicina no puede usarse porque el procedimiento tuvo como resultado una resinificación considerable. Sin embargo, se dijo que los homólogos superiores de glicina reaccionaron bien; éstos incluyen alanina, beta-alanina, sarcosina, valina, leucina, fenilglicina y fenilalanina. Se dijo que eran necesarios disolventes tales como agua o disolventes orgánicos tales como dimetilformamida.

- 40 El documento DE 44 08 957 A1 (BASF AG) informa la preparación de ácidos N-acilaminocarboxílicos por reacción de una suspensión de sales de metales alcalinos anhidros sólidos de ácidos aminocarboxílicos y un éster o un ácido carboxílico apropiados. Se añaden cantidades catalíticas de base fuerte a la suspensión para promover la reacción. Es ilustrativa la reacción de cantidades equimolares de ácido láurico y sarcosina sódica anhidra calentadas y fundidas conjuntamente a 200 °C en presencia de un equivalente molar de hidróxido sódico. Aunque los rendimientos son altos, el producto resultante es altamente coloreado.

- 45 La Solicitud de Patente Japonesa 57/058.653 (Ota) informa un procedimiento para producir un N-acil aminoácido haciendo reaccionar el aminoácido correspondiente con un éster. Los ésteres ilustrativos incluyen laurato de metilo, estearato de metilo y ésteres de glicérido de ácidos grasos tales como triacetina, trilaurina y triestearina. Aunque se dijo que un disolvente no siempre es necesario, todos los ejemplos utilizan disolventes polares tales como acetonitrilo, dimetilsulfóxido o N,N-dimetilformamida.

- 50 Ninguno de los procedimientos de esterificación o interesterificación conocidos está libre de desventajas. Muchos requieren temperaturas relativamente altas y/o un álcali fuerte para efectuar la reacción. Estas condiciones promueven reacciones secundarias de los aminoácidos entre sí en lugar de con el reactivo de acilación graso. Estas reacciones en competencia desperdician el costoso reactivo de partida de aminoácido y requieren etapas de limpieza por retirada. Los rendimientos también se afectan adversamente. Además, las condiciones necesarias para

la reacción en la técnica conocida son demasiado severas para el más simple de los aminoácidos, es decir, la glicina.

Se proporciona un procedimiento para la preparación de un ácido de glicinato de acilo C_8-C_{22} o una sal del mismo que incluye:

- 5 (i) hacer reaccionar una mezcla de glicina o una sal de la misma con un éster de ácido graso en un medio seleccionado del grupo que consiste en glicerol, propilenglicol y combinaciones de los mismos y en el que la mezcla tiene un pKa que varía de 9,5 a 13;
- (ii) calentar la mezcla para formar el ácido de glicinato de acilo C_8-C_{22} o sal del mismo; y
- (iii) recuperar el ácido de glicinato de acilo C_8-C_{22} o la sal del mismo en una masa resultante de la reacción.

10 **Descripción detallada de la invención**

Ahora una reacción de interesterificación relativamente suave ha logrado buenos rendimientos de ácidos libres de glicinato de acilo C_8-C_{22} o sales de los mismos. Un elemento importante para lograr el producto es el uso de glicerol (glicerina), propilenglicol o combinaciones como un medio de reacción.

15 Ventajosamente, el medio de reacción estará sustancialmente libre de agua. Por sustancialmente libre de agua se entiende cantidades del 0 al 10 %, preferentemente del 0 al 5 %, más preferentemente del 0 al 3 %, todavía más preferentemente del 0 al 1 % y especialmente del 0,05 al 1 % en peso de agua. El agua de hidratación (tal como la encontrada en el monohidrato de glicina) no se considera que cuente como parte del agua presente en el medio de reacción.

20 La mezcla de reacción debe tener deseablemente un pKa a 25 °C que varía de 9,5 a 13 y preferentemente de 10,5 a 12.

Un primer reactivo es el de glicina o la sal de la misma. Las sales adecuadas incluyen sales de sodio y potasio de la glicina. El reactivo puede estar bien en forma anhidra o bien hidratada. El monohidrato de glicina es particularmente adecuado.

25 Un segundo reactivo es un éster de ácido graso. La frase "ácido graso" se define en el presente documento como un material que contiene un radical carboxílico de 8 a 22 carbonos que puede ser saturado, insaturado, ramificado, no ramificado o una combinación de los mismos.

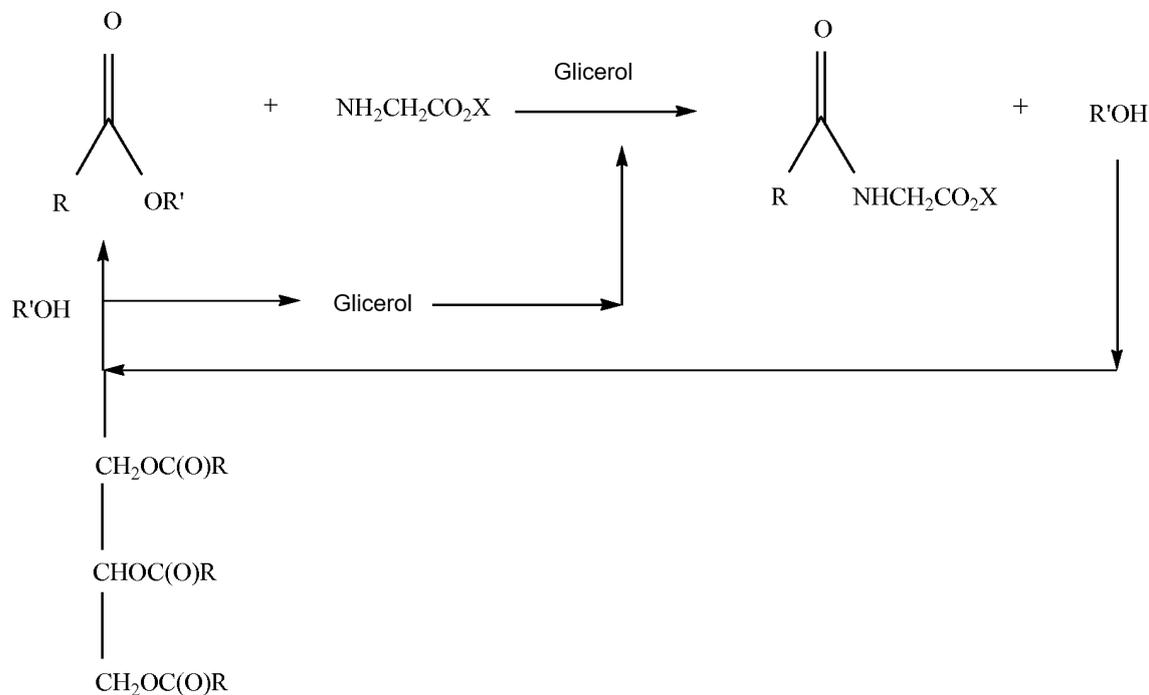
30 Una diversidad de ésteres de ácidos grasos puede ser adecuados como co-reactivos. Son más preferentemente los ésteres de alquilo C_1-C_3 de un ácido graso C_8-C_{22} . Son ilustrativos metilaurato, metiloleato, metilinooleato, metilmiristato, metilestearato, metilpalmitato, etilaurato, etiloleato, etilinooleato, etilmiristato, etilestearato, etilpalmitato, n-propilaurato, n-propiloleato, n-propilinooleato, isopropilaurato, isopropiloleato, isopropilinooleato, isopropilmiristato, isopropilestearato, isopropilpalmitato y mezclas de los mismos. Es particularmente adecuado el cocoato de metilo.

35 Los ésteres de alquilo C_1-C_3 de ácidos grasos C_8-C_{22} pueden generarse a partir de triglicéridos mediante hidrólisis con un alcohol C_1-C_3 respectivo. El más adecuado como alcohol es metanol. Entre los triglicéridos útiles pero no exclusivos están el aceite de coco, el aceite de maíz, el aceite de pepita de palma, el aceite de palma, el aceite de soja, el aceite de pipas de girasol, el aceite de semilla de algodón, el aceite de colza, el aceite de canola, el aceite de ricino y las mezclas de los mismos. El más preferido es el aceite de coco.

40 Un éster de ácido graso alternativo adecuado como co-reactivo en el procedimiento de la presente invención son los ésteres de glicérido. Estos glicéridos pueden seleccionarse de monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y mezclas de los mismos. Los monoglicéridos ilustrativos son laurato de monoglicerilo, oleato de monoglicerilo, linoleato de monoglicerilo, miristato de monoglicerilo, estearato de monoglicerilo, palmitato de monoglicerilo, cocoato de monoglicerilo y las mezclas de los mismos. Los diglicéridos ilustrativos incluyen dilaurato de glicerilo, dioleato de glicerilo, dilinooleato de glicerilo, dimiristato de glicerilo, diestearato de diglicerilo, diisostearato de glicerilo, dipalmitato de glicerilo, cocoato de glicerilo, monomiristato de monolaurato de glicerilo, monopalmitato de monolaurato de glicerilo y las mezclas de los mismos. Los triglicéridos ilustrativos pero no limitantes incluyen aceites y grasas tales como aceite de coco, aceite de maíz, aceite de pepita de palma, aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de colza, aceite de canola, aceite de pipas de girasol, aceite de sésamo, aceite de arroz, aceite de oliva, sebo, aceite de ricino y mezclas de los mismos. El más preferido es el aceite de coco. El uso de mono-, di- y triglicéridos como co-reactivo presenta una ventaja frente a los ésteres de alquilo C_1-C_3 de ácidos grasos C_8-C_{22} . Estos últimos se producen generalmente a partir de la ruptura de triglicéridos. La conversión a partir de los triglicéridos añade una etapa extra al procedimiento.

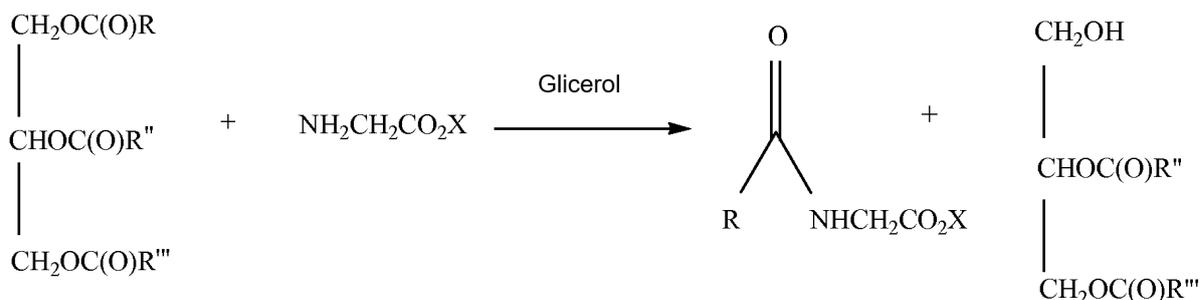
50 Una desventaja de usar mono-, di- y triglicéridos como co-reactivo de partida son los buenos pero ligeramente menores rendimientos del producto de glicinato de acilo resultante.

Esquemáticamente el procedimiento para preparar ácidos de glicinato de acilo C₈-C₂₂ o sales de los mismos con un éster de alquilo C₁-C₃ de un ácido graso C₈-C₂₂ (en lo sucesivo en el presente documento la "ruta del monoéster") corresponde al siguiente esquema de reacción (que opcionalmente incluye un precursor de triglicéridos con fines ilustrativos).



5 en el que R es un radical C₇-C₂₁ seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo saturados e insaturados y mezclas de los mismos; y R' es un alquilo C₁-C₃; y X es un contraión catiónico, preferentemente cationes sodio o potasio. Más preferentemente, R' es un grupo metilo.

10 Esquemáticamente, el procedimiento para preparar ácidos de glicinato de acilo C₈-C₂₂ o sales de los mismos directamente con un triglicérido como co-reactivo corresponde al siguiente esquema de reacción.



15 en el que R es un radical C₇-C₂₁ seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo saturados e insaturados y mezclas de los mismos; R'' y R''' se seleccionan independientemente de radicales C₇-C₂₁ que pueden ser iguales o diferentes, hidrógeno y mezclas de los mismos; y X es un contraión catiónico, preferentemente cationes sodio o potasio. Más preferentemente, R es un radical C₁₁.

20 Una ventaja del presente procedimiento sobre la ruta tradicional de haluro de acilo de Schotten-Bauman es que los ésteres grasos insaturados tales como ésteres de oleilo y linoleilo pueden tolerarse. Estos ácidos insaturados no se someterán a descomposición o generarán cuerpos de color como pasa en las reacciones de la técnica conocida. Se producen subproductos mínimos en el procedimiento. Los presentes inventores no han hallado ninguna evidencia de una glicilglicina o glicildicetopiperazina. Tampoco hay ninguna corriente de desecho. El glicerol liberado del triglicérido puede utilizarse como un medio de reacción. El alcohol (por ejemplo, metanol) que se destila de la reacción principal de la ruta del monoéster puede suministrarse nuevamente en la reacción de hidrólisis de triglicéridos para formar un nuevo éster de ácido graso de metilo.

25 Las cantidades molares relativas de glicina o sal de la misma con respecto al éster de ácido graso pueden variar de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3, preferentemente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:1, más preferentemente de 1,3:1 a 1,05:1.

El glicerol, el propilenglicol o las mezclas de estos líquidos constituirán el medio de reacción. La relación molar relativa del medio de glicerol o propilenglicol y la glicina o la sal de la misma puede variar de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 1:1, preferentemente de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 1:1 y más preferentemente de aproximadamente 2:1 a 1:1. Generalmente, la cantidad total de glicerol, propilenglicol y las mezclas de los mismos variará del 50 al 100 %, preferentemente del 80 al 100 % y óptimamente del 98 al 100 % en peso del medio. Las condiciones de temperatura para la reacción pueden variar de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 150 °C, preferentemente de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 140 °C y óptimamente de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 130 °C.

Los catalizadores que contienen sales de metales básicos pueden estar útilmente presentes para mejorar las velocidades de reacción y los niveles de conversión. Son particularmente útiles los hidróxidos, fosfatos, sulfatos y óxidos que contienen metales alcalinos y alcalinotérreos incluyendo óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de bario, óxido de sodio, óxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, fosfato de calcio, fosfato de magnesio y mezclas de los mismos. Los más adecuados son el óxido de calcio y el óxido de magnesio, prefiriéndose el primero. Las cantidades del catalizador de sal metálica básico pueden variar de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 20 %, preferentemente de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10 %, más preferentemente de aproximadamente el 1,5 al 5 % en peso del material de partida de glicina presente en la reacción. Los compuestos tamponantes también pueden tener utilidad en algunas realizaciones para mejorar las conversiones y tiempos de reacción de la presente invención. Los tampones adecuados incluyen fosfato trisódico, hidrogenofosfato disódico, citrato de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, borato de sodio y mezclas de los mismos. Es particularmente útil el fosfato trisódico. Las cantidades de tampón pueden variar de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 30 % en peso del material de partida de glicina presente en la reacción. Preferentemente la cantidad es de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 15 % en peso del material de partida de glicina presente en la reacción.

Ventajosamente, la destilación del alcohol (por ejemplo, metanol) en la ruta del monoéster puede realizarse en condiciones de presión atmosférica así como de presión reducida.

Los productos de reacción para muchos fines no necesitan aislarse. Por ejemplo, puede no ser necesario separar el glicerol cuando las sales de glicinato de acilo se destinan a productos para el cuidado personal tales como jabones corporales, barras de tocador, champús o incluso lociones para la piel. El glicerol es útil en estos productos como humectante. En circunstancias donde el glicerol, los materiales de partida sin reaccionar o los subproductos minoritarios son indeseables, la masa de reacción resultante puede procesarse adicionalmente. Por ejemplo, la masa puede tratarse con etanol el cual precipita la sal de glicinato de acilo o con acidificación de la forma de ácido libre pero retiene el glicerol y los materiales de partida sin reaccionar solubilizados dentro del etanol. Tras la separación del producto de glicinato de acilo, los materiales de partida sin reaccionar y el glicerol pueden reciclarse para una reacción adicional por evaporación (por ejemplo, destilación) del etanol.

Los subproductos coloreados comúnmente generados en las rutas anteriormente conocidas en sales de glicinato de acilo se evitan a través del presente procedimiento. La confirmación de la ausencia de especies coloreadas tales como glicilglicina y glicildicetopiperazina se ha establecido a través de procedimientos analíticos de cromatografía y/o espectroscopia. Con todo, quizás el mejor indicador de la naturaleza limpia de los productos formados en el procedimiento es la falta visual de coloración oscura (por ejemplo, ausencia de color tostado, marrón o incluso verde/azul hasta el momento evidente en otras rutas de formación de glicinato). Posterior a la etapa de calentamiento (ii), la masa líquida caliente resultante del producto de reacción que lleva el producto de glicinato de acilo y glicerol se retira del reactor y forma un semisólido. El color de esta masa se evalúa por medio de la Escala de Color Hunter Lab. La masa resultante de la reacción puede variar en color de blanco a levemente blanquecino. En la escala Hunter, el parámetro clave será el valor L que es una medición de reflectancia de la luminosidad. L debe variar de 70 a 100, preferentemente de 75 a 100 y óptimamente de 90 a 100. Deseablemente, el valor b también puede considerarse. El valor "b" puede variar de 0 a 20, preferentemente de 0 a 15 y óptimamente de 0 a 3. De menor impacto es el valor "a", que puede variar de -2 a 8, preferentemente de -1 a 5 y óptimamente de 0 a 4. Los valores para la presente invención se establecieron comparando el color de la masa resultante de reacción (enfriada al final del procedimiento) con un gráfico del Convertidor Métrico de Color disponible en línea en <http://www.colorpro.com/info/tools/convert.htm>.

La frase "que comprende" se entiende que no se limita a ningún elemento posteriormente indicado sino que abarca elementos no especificados de mayor o menor importancia funcional. En otras palabras las etapas, elementos u opciones enumerados no necesariamente son exhaustivos. Cuando se utilicen las palabras "que incluye" o "que tiene", se entiende que estos términos son equivalentes a "que comprende" como se define anteriormente.

Salvo en los ejemplos de funcionamiento y comparativos, o cuando se indique explícitamente lo contrario, se entiende que todos los números de esta descripción que indican cantidades de material se modifican por la palabra "aproximadamente".

Nótese que al especificar cualquier intervalo de concentración o cantidad, cualquier concentración superior particular puede asociarse a cualquier concentración o cantidad inferior particulares.

Los siguientes ejemplos ilustrarán más completamente las realizaciones de la presente invención. Todas las partes, porcentajes y proporciones mencionados en el presente documento y en las reivindicaciones adjuntas son en peso salvo que se indique lo contrario.

Glicinato de cocoilo a través de la ruta del monoéster

- 5 Se utilizó un recipiente reactor de vidrio de 250 ml de 3 bocas para realizar una serie de experimentos comparativos. Una boca central se equipó con una varilla agitadora con una hoja de Teflon® en un extremo y un motor para rotar la varilla en un segundo extremo. Una segunda boca del reactor se equipó con un condensador enfriado con agua que daba lugar a una trampa de Dean-Stark para recoger el metanol generado en la reacción de interesterificación. La
- 10 tercera boca se equipó con un termómetro unido a un dispositivo de control de la temperatura. El reactor se calentó externamente en una manta de calentamiento glas-col. En el experimento 1, el reactor se cargó con 25 g de glicerol, 0,41 g de óxido de calcio, 17,5 g de glicina de sodio y 39 g de éster de cocoil metilo. Inicialmente estaban presentes dos fases en el reactor. Los reactivos se calentaron después a 120 °C durante 2 horas en agitación constante y nitrógeno seco. Los contenidos del reactor se enfriaron después a un punto justo por encima de solidificación y se retiraron del reactor. La masa resultante era una pasta de color blanco. El análisis mediante cromatografía líquida
- 15 reveló un rendimiento de aproximadamente el 87 % (en base a la glicina de partida) del glicinato de cocoilo sódico.

La masa resultante contenía el 50,3 % de glicinato de cocoilo sódico, el 7,2 % de ácidos grasos C₈-C₁₈, el 34,1 % de glicerol, el 1,6 % de glicina, menos del 1,0 % de cocoato de metilo y el resto óxido de calcio y otros materiales minoritarios.

- 20 A través del análisis de cromatografía/espectrometría de masa, el glicinato de cocoilo sódico contenía la siguiente distribución de longitud de cadena de ácido graso en base a las cantidades en % en la masa resultante total: 5,0 % C₈, 3,8 % C₁₀, 27,4 % C₁₂, 9,7 % C₁₄, 4,5 % C₁₆ y 6,9 % C₁₈. El glicinato C₁₈ era una mezcla de isómeros esteáricos, oleicos y linoleicos. Los compuestos C₁₈ insaturados sobrevivieron a las condiciones de reacción a diferencia de su ausencia en las condiciones de la ruta alternativa de cloruro de acilo.

- 25 Se llevó a cabo una serie de experimentos adicionales para evaluar la importancia del catalizador, el tampón, los tiempos de reacción y las temperaturas. Estos experimentos se registran en la Tabla 1. Los reactivos y las condiciones son idénticos al Experimento 1, salvo donde se indique lo contrario en las notas al pie de la Tabla I.

TABLA 1

N.º de experimento	Glicerol	Óxido de Calcio	Tampón	pKa de la Mezcla de Reacción	Tiempo de Reacción (Horas)	Rendimiento (%)	Temp. (°C)	Escala de Color Hunter Lab		
								L	a	b
1	Sí	Sí	Nada	9,6	2	87	120	95,28	0,56	12,98
2	Sí	Sí	Sí ¹	9,6	2	95+	120	93,12	-0,52	2,41
3	Sí	Sí ²	Nada	9,6	2	95+	120	93,12	-0,52	2,41
4	Sí	Nada	Nada	9,6	4-5	40-50	120-140	95,28	0,56	12,98
5	Nada	Nada	Nada	9,6	5	<10	110-150	46,2	9,21	33,05
6	Nada	Sí	Nada	9,6	2	<5	120	46,2	9,21	33,05
7	Nada	Sí	Sí	9,6	2	<5	120	46,2	9,21	33,05
8	Sí	Sí ³	Sí	9,6	2	75	120	93,12	-0,52	2,41
9	Sí	Sí ⁴	Sí	9,6	2	30-50	110-120	93,53	-0,12	6,07
10	Sí	Sí	Nada	10,2	5	84	120	93,12	-0,52	2,41
11	Sí	Sí	Sí ⁵	9,8	5	94	120	93,12	-0,52	2,41
12	Sí	Sí	Sí	9,74	2	89	120	93,12	-0,52	2,41
13	Sí	Sí	Sí	7,6	2	0	120	68,93	12,44	36,72
14	Sí	Sí	Sí	7,7	2	0	120	69,00	12,50	37,00
15	Sí	Sí	Sí	8,9	2	0	120	69,10	12,60	37,01

¹ Fosfato trisódico a 1,5 g.

² CaO duplicado a 0,82 g.

³ Sustituto de óxido de magnesio para óxido de calcio a 0,41 g.

⁴ Reemplazo de óxido de zinc para óxido de calcio a 0,41 g.

⁵ El propilenglicol reemplazó el glicerol a 25 g.

⁶ Fosfato trisódico duplicado a 3,0 g.

Los experimentos 5-7 demuestran que ante la ausencia de glicerol, apenas se forma glicinato de cocoilo sódico. A partir de estos experimentos queda claro que el medio es el aspecto crucial para dirigir buenas conversiones. El glicerol es el mejor y el propilenglicol es el segundo mejor pero también útil.

5 Los Experimentos 13-15 demuestran que las reacciones efectuadas a un pKa sustancialmente inferior a 9,5 no dan como resultado ningún producto de glicinato. Se observaron cero rendimientos en un pKa de 7,6, 7,7 y 8,9.

Ejemplo comparativo 2

Se evaluó una serie de medios de reacción diferentes. Los experimentos se realizaron con reactivos y condiciones idénticas al Experimento 1, salvo donde se indique lo contrario en las notas al pie de la Tabla II.

TABLA II

N.º de experimento	Medio ⁷	Óxido de Calcio	Tampón	pKa de la Mezcla de Reacción	Tiempo de Reacción (Horas)	Temp. (°C)	Rendimiento (%)	Escala de Color Hunter Lab L	a	b
16	Metanol	Sí ⁸	Nada	9,6	2	120	<5	93,39	2,01	24,30
17	Etanol	Sí	Sí	9,6	4,5	80	<5	93,39	2,01	24,30
18	Alcohol isopropílico	Sí	Sí	9,6	5	90	<5	93,39	2,01	24,30
19	Tolueno	Sí	Nada	9,6	5	110	<5	93,39	2,01	24,30
20	Alcohol isoamílico	Sí	Sí ⁹	9,6	5	120	<5	93,39	2,01	24,30
21	Agua	Sí	Nada	9,6	3	100	<5	68,93	12,44	36,72

⁷ La cantidad de medio era 100 g.
⁸ CaO duplicado a 0,82 g.
⁹ Fosfato trisódico duplicado a 3,0 g.

En base a los resultados indicados en la Tabla II, es evidente que el metanol, el etanol, el alcohol isopropílico, el tolueno, el alcohol isoamílico y el agua resultaron ineficaces para proporcionar una conversión razonable de los reactivos en glicinato de cocoilo sódico. Solamente el glicerol, y en un grado ligeramente menor el propilenglicol, fueron eficaces para dirigir altas conversiones de las reacciones.

5 **Ejemplo 3**

Glicinato de cocoilo a través de triglicéridos

Se utilizó un recipiente reactor de vidrio de 3 bocas de 250 ml para realizar una serie de experimentos comparativos. Una boca central se equipó con una varilla agitadora con pala de Teflon® en un extremo y un motor para rotar la varilla en un segundo extremo. Una segunda boca del reactor se equipó con un condensador enfriado con agua que conducía a una trampa de Dean-Stark para recoger los destilados generados en la reacción de interesterificación. La
10 tercera boca se equipó con un termómetro unido a un dispositivo de control de la temperatura. El reactor se calentó externamente en una manta de calentamiento glas-col. En el experimento 1, se cargó el reactor con 25 g de glicerol, 17,5 g de glicina de Na, 0,41 g de óxido de calcio, 3 g de fosfato de sodio (tampón) y 41,2 g de aceite de coco. Inicialmente, dos fases estaban presentes en el reactor. Los reactivos se calentaron después a 130 °C durante 2
15 horas en agitación constante. Los contenidos del reactor se enfriaron después a un punto justo por encima de solidificación y se retiró del reactor. La masa resultante era una pasta de color blanco. El análisis mediante cromatografía líquida reveló un rendimiento de aproximadamente el 92,7 % (en base a la glicina de partida) del glicinato de cocoilo sódico. Este experimento se identifica como número 22 en la Tabla III. Los Experimentos 23-25 se efectuaron con reactivos y en condiciones idénticas al Experimento 22, excepto que se indique lo contrario en la
20 Tabla.

TABLA III

N.º de experimento	Glicerol	Óxido de Calcio	Tampón	Triglicérido	pKa de la Mezcla de Reacción	Tiempo de Reacción (Horas)	Rendimiento (%)	Temp. (°C)	Escala de Color Hunter Lab		
									L	a	b
22	Sí	Sí	Sí	Acete de Coco	9,6	2	92,7	130	95,20	0,56	12,98
23	Sí	Sí	Sí	Acete de Coco	9,6	5	72	120	95,06	-0,27	11,98
24	Sí	Sí	Nada	Acete de Coco	9,6	5	91,8	120-130	93,53	-0,12	6,07
25	Sí	Sí	Sí	Acete de Maiz	9,6	5	60	120	90,10	1,34	39,74

El Experimento 23 revela que los rendimientos pueden variar con el tiempo de reacción y la temperatura. La ausencia de tampón como en el Experimento 24 no afectó el rendimiento del producto. El aceite de maíz es un triglicérido también encontrado funcional aunque los rendimientos fueron menores que con el aceite de coco. Véase Experimento 25.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un ácido de glicinato de acilo C₈-C₂₂ o una sal del mismo que comprende:
 - (i) hacer reaccionar una mezcla de glicina o una sal de la misma con un éster de ácido graso en un medio seleccionado del grupo que consiste en glicerol, propilenglicol y combinaciones de los mismos y en el que la mezcla tiene un pKa que varía de 9,5 a 13;
 - (ii) calentar la mezcla para formar el ácido de glicinato de acilo C₈-C₂₂ o una sal del mismo; y
 - (iii) recuperar el ácido de glicinato de acilo C₈-C₂₂ o la sal del mismo en una masa resultante de reacción.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el éster de ácido graso es un éster de alquilo C₁-C₃ de un ácido graso C₈-C₂₂ o un éster de glicérido seleccionado de mono-, di- o triglicérido.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el éster de ácido graso es un éster de alquilo C₁-C₃ de un ácido graso C₈-C₂₂ seleccionado del grupo que consiste en metilaurato, metiloleato, metillinoleato, metilmiristato, metilestearato, metilpalmitato, etilaurato, etiloleato, etillinoleato, etilmiristato, etilestearato, etilpalmitato, n-propilaurato, n-propiloleato, n-propillinoleato, isopropilaurato, isopropiloleato, isopropillinoleato, isopropilmiristato, isopropilestearato, isopropilpalmitato y mezclas de los mismos.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el éster de ácido graso es un triglicérido seleccionado del grupo que consiste en aceite de coco, aceite de maíz, aceite de pepita de palma, aceite de palma, aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de colza, aceite de canola, aceite de pipas de girasol, aceite de sésamo, aceite de arroz, aceite de oliva, sebo, aceite de ricino y mezclas de los mismos.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el medio es glicerol.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un catalizador que contiene una sal metálica básica.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el catalizador que contiene una sal metálica básica se selecciona del grupo que consiste en hidróxidos, fosfatos, sulfatos y óxidos que contienen metales alcalinos o alcalinotérreos.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el catalizador que contiene la sal metálica básica se selecciona del grupo que consiste en óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de bario, óxido de sodio, óxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, fosfato de calcio, fosfato de magnesio y mezclas de los mismos.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el catalizador que contiene la sal metálica básica es óxido de calcio.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el medio y el material de partida de glicina o una sal del mismo están presentes en una relación en moles relativa que varía de 8:1 a 1:1.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el medio y el material de partida de glicina o una sal del mismo están presentes en una relación en moles relativa que varía de 6:1 a 1:1.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación en moles del material de partida de glicina o una sal del mismo con respecto al éster de ácido graso varía de 3:1 a 1:3.
13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación en moles del material de partida de glicina o una sal del mismo con respecto al éster de ácido graso varía de 1,3:1 a 1,05:1.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el calentamiento de la mezcla es a una temperatura que varía de 50 °C a 150 °C.
15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el calentamiento de la mezcla es a una temperatura que varía de 80 °C a 140 °C.
16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la presencia de un agente tamponante.
17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en el que el agente tamponante se selecciona del grupo que consiste en fosfato trisódico, hidrogenofosfato disódico, bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, citrato de sodio, borato de sodio y mezclas de los mismos.
18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el catalizador que contiene la sal metálica básica está presente en una cantidad que varía del 1 al 20 % en peso de la glicina o la sal de la misma.

19. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la masa resultante de reacción tiene un valor de L de la Escala de Color Hunter Lab que varía de 70 a 100.
20. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además del 0 al 10 % en peso de agua.
21. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además del 0 al 1 % en peso de agua.