

443850

17 ENE. 1977

P.- 62.089

RGMS/ADG/MP 190
AMINE DIOXIDES"

CONGEDIADA

MEMORIA DESCRIPTIVA

Cl. C1: CO7C, CO7D

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de ALBRIGHT & WILSON LIMITED

entidad británica

establecida en P.O. Box 3, Oldbury, Warley, West
Midlands, Inglaterra.

por: "UN METODO PARA LA PREPARACION DE OXIDOS DE
AMINAS"

La presente invención se refiere a la preparación de óxidos de aminas.

5 Es conocida la reacción de las aminas terciarias con compuestos de tipo peróxido tales como peróxido de hidrógeno en presencia de agua para formar soluciones diluidas de los óxidos de amina correspondientes, y el empleo de los óxidos de amina como agentes tensioactivos y bacteriostáticos en champús y composiciones para lavado. El método se ha descrito, por ejemplo, en el Journal of the American Oil Chemists Society, Vol. 40, (1963), págs. 268-271 y 628-631, Patente de los EE.UU. 3.316.236, y en las Patentes Británicas 992.860, 1.084.739 y 1.087.414.

15 La reacción tiene lugar con facilidad, con tal que haya suficiente agua presente, pero si la concentración de la mezcla final excede de aproximadamente 30% del óxido de amina en peso, se forma una fase muy viscosa que hace que la mezcla adquiera rigidez convirtiéndose en un gel intratable cuando se aumenta la concentración. Como consecuencia, la técnica anterior ha subrayado la necesidad de trabajar con soluciones diluidas. Sin embargo, se presentan considerables desventajas económicas en el almacenamiento y transporte de soluciones que contengan no menos de 70% en peso de agua. La separación de los óxidos de amina a partir

20

25

de las soluciones acuosas es difícil y costosa, y la preparación de soluciones concentradas se ha considerado imposible o impracticable, dado que el aumento de viscosidad con la concentración creciente se ha supuesto que es continuo a medida que aumenta la concentración hasta 100% en peso.

Se ha descubierto ahora, inesperadamente, que si la concentración del óxido de amina aumenta por encima de aproximadamente 60%, la viscosidad pasa por un máximo y se forma una fase fluida, que hace que la viscosidad descienda a un mínimo a aproximadamente 75%, antes de aumentar de nuevo a medida que la concentración vuelve a aumentar. Sorprendentemente, se ha encontrado que dentro del intervalo de concentraciones de 70 a 80% en peso, las soluciones acuosas de óxidos de aminas son suficientemente fluidas para poder verse y para permitir la preparación económicamente realizable de tales soluciones, aún cuando aquéllas son demasiado viscosas para poder ser preparadas a cualesquiera otras concentraciones por encima de 30% en peso.

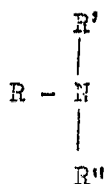
Por consiguiente, la presente invención proporciona un método para la fabricación de óxidos de aminas que comprende mezclar juntos una amina terciaria, un agente de formación de peróxido y agua suficiente para mantener el producto en una condición susceptible

de vertido a una concentración que excede de 60% en peso referida a la mezcla.

5 Las condiciones de la presente invención son sustancialmente las mismas que para los procedimientos de la técnica anterior descritos en las publicaciones a que se ha hecho referencia anteriormente aquí, excepto por la proporción reducida de agua.

10 La reacción es aplicable generalmente a la oxidación de cualesquiera aminas oxidables; las soluciones acuosas de cuyos óxidos sean susceptibles de vertido a una viscosidad mínima superior a 60% en peso con inclusión de alcohol-, alquenil-, aralcohol-, polioxialcohol-, y alcohol-polioxialcoholen-aminas terciarias, y de aminas terciarias heterocíclicas. Es particularmente útil para la oxidación de aminas de la fórmula:

15



en la que R' y R'' son cada uno de ellos grupos alcoholo inferiores (p.ej., que tienen 1 a 4 átomos de carbono), especialmente grupos metilo, y R es un grupo alcoholo superior (p.ej., que tiene 8 a 20 átomos de carbono),

25

especialmente un grupo alcohol de 12 a 16 C, o un grupo alcohol-polioxialcoholeno en el que el grupo alcohol tiene por ejemplo 8 a 20 átomos C y el grupo comprende por ejemplo, de 1 a 20 unidades oxialcoholeno (p.ej., unidades oxietileno). Puede emplearse cualquiera de las aminas terciarias oxidables descritas en la técnica anterior citada anteriormente aquí, las soluciones acuosas de cuyos óxidos tienen una fase susceptible de vertido a concentraciones que exceden de 60%. Es posible también utilizar mezclas de aminas terciarias.

El agente de peroxidación es preferiblemente peróxido de hidrógeno acuoso, p. ej. una solución acuosa al 50%. Pueden utilizarse otros agentes de peroxidación, con tal que los subproductos de oxidación no aumenten la viscosidad de la solución suficientemente para impedir la formación de una fase susceptible de vertido. Por ejemplo, pueden emplearse mezclas de peróxido de hidrógeno con ácido peracético, ozono acuoso, o ácido perbenzoico.

La proporción de agua utilizada dependerá del óxido de amina particular que se esté preparando. En general, es preferiblemente de $(m + 5)$ a $(m - 5)\%$ en peso referida a la mezcla final, preferiblemente $m\%$, donde m es el $\%$ de concentración de agua en peso

de la mezcla correspondiente al punto mínimo en el gráfico de viscosidad en función de la concentración que aparece por debajo del 40% de agua. El valor de m varía ligeramente de acuerdo con la amina terciaria seleccionada, y se puede determinar fácilmente por una investigación rutinaria en cualquier caso particular. El valor está comprendido generalmente entre 10 y 40% de concentración, p.ej. entre 20 y 30%. Preferiblemente, la cantidad total de agua utilizada se calcula para proporcionar un valor tan cercano al m % de agua como sea factible en la mezcla final. El agua puede añadirse con el agente de peroxidación, con la amina o una parte con cada uno de ellos, pero preferiblemente se añade con el agente de peroxidación.

Típicamente, el agente de peroxidación se añade a la amina lentamente y, preferiblemente, con agitación. La mezcla puede calentarse suavemente como se ha descrito en la técnica anterior, y todas las condiciones de temperatura, duración de la reacción y condiciones de mezclado pueden ser sustancialmente como se ha descrito en la técnica anterior citada anteriormente aquí.

De acuerdo con una realización, la presente invención consiste en determinar el valor de m , como se ha definido aquí, para un óxido de amina terciaria descado,

y añadir un agente de peroxidación tal como, preferiblemente, peróxido de hidrógeno acuoso, a la amina terciaria correspondiente en presencia de agua suficiente para proporcionar una concentración total de $(n + 5)$ a $(n - 5)\%$ (basada en el peso de la mezcla) de agua en el producto final. El valor de n puede determinarse convenientemente midiendo la viscosidad de diversas soluciones que contienen entre 60 y 90% en peso del óxido de amina deseado, representando el gráfico de viscosidad en función de la concentración, y localizando el mínimo. La existencia del mínimo indica que el óxido de amina particular es adecuado para la preparación por el método de esta invención, y la concentración correspondiente a la viscosidad mínima da el valor de n .

15 Típicamente, la amina y el agente de peroxidación se mezclan en proporciones sustancialmente estequiométricas, aun cuando podrían utilizarse otras proporciones si es descabable o tolerable un exceso de cualquiera de los dos reactivos. Generalmente se prefiere utilizar un pequeño exceso de peróxido de hidrógeno, el cual se elimina preferiblemente después de completarse la reacción, con un álcali tal como hidróxido de sodio. Si se desea, el pH puede ajustarse luego con una pequeña cantidad de ácido mineral tal como ácido clorhídrico. 20 Preferiblemente, la mezcla se deja en reposo durante un 25

5 período de 1 a 24 horas y, lo más preferible, mayor de seis horas (p.ej., doce horas), a la temperatura ambiente. Es posible también calentar la mezcla suavemente, por ejemplo, hasta temperaturas de aproximadamente 50°C.

10 La invención permite, por primera vez, la preparación de soluciones acuosas concentradas de óxidos de amina que son sustancialmente más económicas de almacenar, transportar y utilizar en comparación con los productos diluidos de la técnica anterior, y sin embargo proporciona un procedimiento que, según se ha encontrado, es esencialmente tan fácil y barato de realizar como los métodos de fabricación conocidos.

15 La invención se ilustra por los ejemplos siguientes.

1. Se preparó un gráfico de concentración en función de la viscosidad para óxido de dimetildodecilamina, el cual presentó un mínimo a aproximadamente 70%. El producto se preparó después como sigue:

20 Cargas: Dimetildodecilamina 221 g.
Peróxido de hidrógeno 75 g
Agua 27 g
AEDT (ácido etilendiamin
tetraacético) 0,4 g

25 Método: La amina y el AEDT se mezclan y se ca

5

lientan a 60°C. El peróxido de hidrógeno y el agua se mezclan y se añaden gota a gota a la mezcla agitada de amina + AEDT a lo largo de un período de aproximadamente una hora. Una vez que se ha completado la adición, la mezcla se agita durante 19 horas más. Los análisis de una tal preparación fueron:

10

Oxido de amina	70,1%
Amina libre	0,03%
Peróxido de hidrógeno	0,12%
Agua	El resto

15

2. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 utilizando N,N-dimetil-N/dodecil-tri(oxietil)amina. Se encontró que el mínimo aparecía para 80% en peso del óxido de amina. Por tanto, se emplearon las proporciones siguientes:

20

Cargas: Amina (Empigon AY)	400 g
Peróxido de hidrógeno (50%)	76 g
AEDT	0,8 g

Método: Los análisis de una tal preparación fueron:

25

Oxido de amina	75,3%
Amina libre	0,85%
Peróxido de hidrógeno	0,48%
Agua	El resto

Eliminación del Peróxido de Hidrógeno Residual

5 El peróxido de hidrógeno que quedaba al final de la reacción se separó por descomposición catalítica, por adición de hidróxido de sodio. En el ejemplo que sigue, se añadieron al producto del ejemplo 2 anterior 0,1% y 1% de hidróxido de sodio referidos al peso de muestra total, y la mezcla se agitó a 60°C.

10 Concentración de Peróxido (%)

Tiempo (horas)	0,1% NaOH	1% NaOH
0	1,4	1,4
1	0,86	0,09
15	0,18	0,06

20 El hidróxido de sodio no produjo efecto perjudicial alguno sobre el producto, y se neutralizó con ácido clorhídrico, una vez que se hubo eliminado el peróxido.

25

REIVINDICACIONES.

5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un método para la preparación de óxidos de amina que comprende mezclar juntos una amina terciaria, un agente de peroxidación y suficiente agua para mantener el producto en una condición susceptible de ver-
tido a una concentración que excede de 60% en peso referida a la mezcla.

15

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que la amina terciaria es una trialcohol-
-amina en la que uno de los grupos alcoholo tiene de 8 a 20 átomos de carbono y los otros dos grupos alcoholo tienen de 1 a 4 átomos de carbono cada uno.

20

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2ª en el que dichos otros dos grupos alcoholo son grupos metilo.

25

4ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de

5.1.76

las reivindicaciones 2ª y 3ª en el que dicho uno de los grupos alcohilo tiene de 12 a 16 átomos de carbono.

5 5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que uno de los sustituyentes de la amina terciaria es un grupo alcohol-polioxialcohileno que tiene de 8 a 20 átomos de carbono en la porción alcohilo y de 1 a 20 unidades oxialcohileno y los otros dos sustituyentes son grupos alcohilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

10 6ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 5ª en el que dichos otros dos sustituyentes son grupos metilo.

15 7ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el agente de peroxidación es peróxido de hidrógeno acuoso.

20 8ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la proporción de agua está comprendida entre $(M + 5)$ y $(M - 5)\%$ en peso, donde M es la concentración de agua referida al peso de la mezcla en el mínimo correspondiente al gráfico de viscosidad en función de la concentración, que aparece por debajo de la concentración de 40% de agua.

25 9ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación

ción 8ª, en el que la proporción de agua es sustancialmente M% referida al peso de la mezcla.

5
10ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende prede-terminar el valor de M y añadir a una amina terciaria un agente de peroxidación en presencia de (M + 5) a (M - 5)% de agua, referido al peso de la mezcla.

10
11ª.- Un método para la preparación de óxidos de aminas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

15
Madrid,

P.A.

14 ENE. 1976
Fernando de Elizaburu
Por Poder.



20

25

5.1.76

EBL. -