



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A1
	21	472.698	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		18-8-78	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria conjunta.

20 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
34810/77	18-8-77	Gran Bretaña.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D	
24 TITULO DE LA INVENCION		
MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COMPUESTO DE IMIDAZOLINA.		
71 SOLICITANTE (S)		
ALBRIGHT & WILSON LIMITED.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Albright & Wilson House, Hagley Road West, Oldbury, Warley, West Midlands, Inglaterra.		
72 INVENTOR (ES)		
Brinley Morris Phillips y Alan James Lambie, ambos de nacionalidad británica.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

POOR
QUALITY

RESUMEN DE LA INVENCION

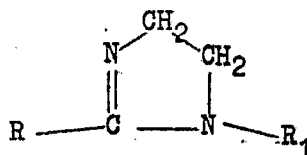
1 La reacción entre un ácido graso RCOOH y una diamina
H₂NCH₂CH₂NHR₁, donde R representa un grupo alifático de 8 a
22 átomos de carbono y R₁ representa un grupo alquilo o
5 alqueniilo, sustituido o no sustituido, de 1 a 4 átomos de
carbono, para producir una imidazolina, se lleva a cabo utili-
zando un exceso inicial moderado de diamina y, cuando sea ne-
cesario, reduciendo la presión logarítmicamente con el tiem-
po hasta que la reacción es completa.

10 Se evita la formación de impurezas diamídicas indesea-
bles mientras que se utilizan cantidades económicas de diami-
na y un equipo no especializado. El procedimiento puede lle-
varse a cabo sin ningún control del progreso de la reacción
15 por personal adiestrado y si el progreso es insatisfactorio
debido a errores, un simple reajuste puede servir para que la
reacción se complete.

COMPENDIO DE LA INVENCION

20 Esta invención se refiere a nuevos métodos y aparatos
para realizar y controlar la reacción de condensación entre
un ácido graso y una etilendiamina para producir un compues-
to de imidazolina.

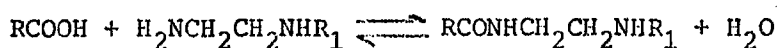
Las imidazolinas en cuestión son las de fórmula ge-
neral:



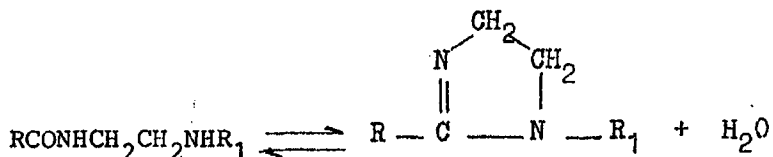
donde R representa un grupo alifático de 8 a 22 átomos de
carbono por molécula y R₁ representa un grupo alquilo o alque-
nilo, sustituido o no sustituido, de 1 a 4 átomos de carbono.

30 La preparación de estos compuestos por condensación de

1 un ácido graso RCOOH con una diamina H₂NCH₂CH₂NHR₁ ha sido descrita en la patente estadounidense 2.267.965. La reacción transcurre esencialmente de acuerdo con la ecuación:



5



10 Un problema que aparece al efectuar esta reacción es que la diamina es relativamente volátil en las condiciones utilizadas y tiene tendencia a separarse por destilación del sistema de reacción con el agua de reacción que necesariamente se separa del sistema. Esto constituye un problema especial ya que, a medida que disminuye la proporción de amina
15 presente, la amido-amina intermedia tiende cada vez más a reaccionar con otra molécula de ácido para formar una diamida. Cuando posteriormente la imidazolina producida se convierte en un derivado que es útil como agente tensoactivo, como los descritos en las patentes estadounidenses 2.528.378,
20 2.773.068 y 3.738.996, y se incorpora a una composición acuosa, la impureza diamídica se separa de la solución en forma de material turbio blanco que estropea el carácter transparente destellante ideal del producto.

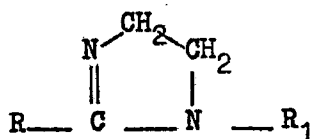
25 En la patente británica 1.187.131 se sugiere que, para reducir al mínimo la formación de la diamida, la reacción debe llevarse a cabo esencialmente hasta que es completa en presencia de por lo menos un exceso molar del 8 % de la diamina. Esto se consigue mediante adiciones repetidas de pequeñas cantidades de amina al reactor.

30

Para mantener el exceso de diamina pueden adoptarse di-

1 versas técnicas. La reacción puede llevarse a cabo utilizando
do un exceso inicial muy grande de diamina de manera que ha-
ya presentes las cantidades en exceso requeridas incluso al
5 final de la reacción; también puede suministrarse diamina lim-
pia a la vasija de reacción a medida que transcurre la reac-
ción o puede utilizarse un sistema de fraccionamiento extraor-
dinariamente eficiente para evitar el escape de ninguna can-
tidad significativa de diamina. En una operación de manufac-
tura a escala comercial el primer método carece de interés
10 por razones económicas mientras que el segundo y el tercero
requieren un control extraordinariamente cuidadoso del pro-
greso de la reacción. Durante la reacción, la presión debe
reducirse para separar el agua de reacción. Si esto se hace
demasiado rápidamente, la velocidad de ebullición del líqui-
do aumenta de forma incontrolable y si se hace demasiado len-
15 tamente, cesa la destilación y se prolonga el tiempo de
reacción. Estas técnicas plantean problemas de control en
la fábrica.

Ahora hemos descubierto un método para controlar la
20 reacción entre un ácido graso y una diamina de manera que se
obtiene un producto con un bajo contenido de diamidas, que
requiere solamente un exceso inicial moderado de diamina y
evita la necesidad de reponer la diamina en el transcurso
de la reacción. Nuestra invención proporciona un procedimien-
to para la preparación de un compuesto de fórmula:



30 donde R y R₁ son los definidos anteriormente, que consiste
en calentar un ácido graso RCOOH en presencia de un exceso de

1 una diamina $H_2NCH_2CH_2NR_1$, hasta que se han desprendido por
lo menos 1,8 moles de agua por mol de ácido, reduciéndose la
presión lo necesario desde su valor inicial hasta un valor
5 final comprendido entre 5 y 50 mm de mercurio, de forma esen-
cialmente logarítmica con respecto al tiempo.

Sorprendentemente, este diagrama de variación de la
presión con el tiempo controla la temperatura del vapor de
manera que reduce al mínimo la excesiva ebullición y por lo
tanto la pérdida de diamina al mismo tiempo que mantiene una
10 velocidad de reacción constante. El exceso inicial de diamina
requerido para garantizar la presencia de un exceso durante
toda la reacción puede ser reducido desde los altísimos nive-
les requeridos en los procedimientos anteriores que no habrían
de ser controlados hasta un nivel del 12 al 30 % (expresado
15 como moles de diamina por moles de ácido) sin obtener un pro-
ducto que contenga una proporción demasiado alta de diamina.
Además, la reacción puede llevarse a cabo por personal no
especializado o todavía mejor empleando un equipo automático
programado para reducir la presión de forma logarítmica.

20 La reacción se lleva a cabo a una temperatura superior
a $150^{\circ}C$ pero inferior al punto de ebullición de la amina en
las condiciones empleadas. Preferiblemente, la temperatura
del calderín se mantiene entre 170 y $220^{\circ}C$ y todavía mejor
entre 180 y $200^{\circ}C$.

25 Los nuevos procedimientos se llevan a cabo convenientemente
cargando cantidades aproximadamente iguales de ácido
y diamina en una vasija cerrada provista de medios de cale-
facción externos o internos, un refrigerante de fracciona-
miento y una fuente de vacío. La temperatura de las sustan-
30 cias reaccionantes se eleva hasta el valor deseado con lenti-

1 tud suficiente para reducir al mínimo la formación de espuma. Durante o después de esta operación, pero preferiblemente
antes, la vasija se evacua para reducir la presión hasta un
valor inicial previamente seleccionado, que garantiza la eva
5 poración adecuada del agua de manera que la reacción transcurre a una velocidad satisfactoria mientras al mismo tiempo reduce al mínimo la evaporación de la amina. Puede determinarse un valor adecuado experimentalmente, utilizando un sistema de reacción particular pero hemos hallado que la siguiente
10 correlación representa unos valores convenientes de la temperatura y la presión.

	<u>Temperatura, °C</u>	<u>Presión, mm Hg</u>
	200	200
	175	150
15	150	100

La reacción comenzará a presiones más altas pero no se hará completa con gran rapidez. Sin embargo, si se emplean y mantienen las temperaturas y presiones indicadas, puede tener lugar hasta el 50 % de la reacción sin que se requiera
ninguna nueva reducción de la presión. Cuando la velocidad de
20 reacción disminuye, lo que viene indicado por un aumento de la temperatura del vapor, la presión se reduce logarítmicamente con respecto al tiempo. El tiempo necesario para completar la reacción hasta el grado requerido también se determina experimentalmente. En general, cuando se opera dentro de los
25 límites de temperatura preferidos por nosotros, pueden ser necesarios unos tiempos totales de reacción de 12 a 24 horas, reduciéndose la presión a lo largo de un periodo de 6 a 18 horas de ese tiempo total.

30 Para una reacción efectuada utilizando un sistema de

1 fraccionamiento particular, la presión en cualquier tiempo
dado t puede ser calculada mediante la ecuación:

$$\text{Log}_x P = \text{Log}_x P_0 - (\text{Log}_x 10) \cdot A \cdot t$$

5 donde P_0 es la presión cuando el tiempo t es 0, x es la base
logarítmica y A representa una constante.

Cuando la presión P se expresa en milímetros de mercurio (absolutos) y el tiempo t en horas, hemos hallado que unos valores de A comprendidos entre 0,03 y 0,4 conducen a la formación de productos que contienen cantidades aceptablemente pequeñas de diamida, en periodos de tiempo aceptablemente cortos. Preferiblemente, A adquiere un valor de 0,06 a 0,25.

15 Hemos hallado que unas variaciones de $\pm 10\%$ respecto al valor ideal en el $\text{Log}_x P$ o en la constante A para un sistema particular pueden ser toleradas sin que conduzcan a velocidades indeseablemente altas de ebullición o sin prolongar indebidamente la reacción. En la práctica es inevitable cierta desviación del $\text{log}_x P$ mientras que la tolerancia permitida en la selección de un valor de A es útil para evitar una tediosa evaluación del valor ideal.

20 Cuando la velocidad de ebullición durante la reacción se hace demasiado alta o demasiado baja (prolongando con ello la reacción), puede ajustarse en consecuencia la velocidad de reducción de la presión. Así, en efecto, en estas circunstancias la velocidad de reducción se recalcula sobre la base de una nueva serie de valores de P_0 y t_0 correspondientes al punto alcanzado durante la reacción. Estas técnicas son menos adecuadas ya que requieren controlar el progreso de la reacción. Normalmente, en un sistema particular, no deben ser necesarios más de 2 y ciertamente no más de 5 de estos

1 ajustes. De hecho, puede ser preferible dejar que la veloci-
dad de ebullición exceda al valor óptimo durante un corto
tiempo ya que cualquier deficiencia en el producto de esa
reacción particular puede ser remediada mezclándolo con el
5 producto de otras reacciones mejores, en lugar de controlar
el progreso de la reacción y la presión frecuentemente.

Los ácidos grasos preferidos para uso en los procedi-
mientos de esta invención son aquéllos donde R representa
un grupo alquilo, alquenido o cicloalquilo de 8 a 22 átomos
10 de carbono. Convenientemente estos ácidos se obtienen de
fuentes naturales y comprenden mezclas de ácidos donde varía
la naturaleza del grupo R. Entre los ácidos adecuados se en-
cuentran los ácidos caproico, heptílico, caprílico, undecí-
lico, láurico, palmítico, esteárico, isoesteárico, etilhexa-
15 noico, behénico, aráquico, cerótico, oleico, erúxico, lino-
leico, linolénico y ricinoleico.

Entre las mezclas naturales útiles se encuentran los
llamados ácidos del coco, ácidos del aceite de palma y áci-
dos del sebo.

20 Preferiblemente estos ácidos contienen por término me-
dio de 10 a 18 átomos de carbono por molécula y todavía me-
jor de 12 a 14 átomos de carbono.

Las diaminas reaccionantes preferidas en esta invención
son aquellas donde R_1 representa un grupo alquilo, hidroxial-
25 alquilo o aminoalquilo de 1 a 4 átomos de carbono. Prefe-
riblemente R_1 representa un grupo hidroxialquilo de 2 a 4
átomos de carbono. Todavía mejor, R_1 representa un grupo
hidroxietilo, CH_2CH_2OH . Así, la diamina más preferida para
obtener la imidazolina es la N-(2-aminoetil)etanolamina.

30 La invención es ilustrada mediante el siguiente ejemplo:

1

EJEMPLO 1

Un reactor de doble pared, provisto de agitador, se carga con 68 kg de ácido láurico y 46,1 kg de aminoetiletanol amina.

5

Las sustancias reaccionantes se calientan a 140°C bajo una presión absoluta de 200 mm Hg. Después la temperatura se eleva a 190°C a una velocidad de 10°/hora, manteniendo la presión a 200 mm Hg absolutos.

10

Después la presión se reduce logarítmicamente, manteniendo la temperatura de las sustancias reaccionantes a 190-105°C.

Las condiciones para la reacción se encuentran en la siguiente tabla.

15

<u>Tiempo (horas)</u>	<u>Temp. de los reactivos</u>	<u>Presión absoluta (mm Hg)</u>	<u>Agua separada, % teórico</u>	<u>Exceso de amina en el reactor % en moles</u>
0	140	200	0	30
1	148	200	9,9	29,3
2	160	200	29,8	28,8
3	170	200	42,7	28,4
4	180	200	50,1	28,2
5	190	200	56,1	28,0
6	193	162	60,9	27,8
7	195	139	64,4	27,6
8	194	110	66,4	27,6
9	196	90	70,4	27,5
10	196	73	73,3	27,3
11	196	60	75,2	27,2
12	194	48	77,4	27,0
13	194	39,5	78,9	26,8
14	190	32		

25

30

Tiempo (horas)	Temp. de los reactivos	Presión absoluta (mm Hg)	Agua separada, % teórico	Exceso de amina en el reactor, % en moles
15	190	27	80,8	26,5
16	190	22	82,5	26,0
17	190	18	84,0	25,1
18	188	14	85,6	24,0
19	186	12	86,5	22,9
20	187	10	88,7	17,8

Después la presión se reduce más rápidamente hasta 3 mm Hg absolutos para separar el agua de reacción restante y el exceso de amina. El producto se enfría a 60°C a vacío y por análisis se halla que contiene 1,9 % de diamida. Sobre la base del cálculo antes indicado, la constante A tiene un valor de 0,087.

EJEMPLO 2

Un reactor agitado se carga con 644 kg de ácidos grasos del coco y 395 kg de aminoetanolamina.

Las sustancias reaccionantes se calientan a 140°C bajo una presión de 200 mm Hg. Después la temperatura se eleva a 182°C a una velocidad de 10°/hora, manteniendo la presión a 200 mm Hg absolutos.

Después la presión se reduce logarítmicamente manteniendo la temperatura de las sustancias reaccionantes a 180-185°C.

Las condiciones para la reacción están indicadas a continuación:

1

Tiempo (horas)	Temp. de los reactivos	Presión absoluta (mm Hg)	Agua separada, % teórico	Exceso de amina en el reactor, % en moles*	
1	147	205	44,1	18,4	
5	3	162	205	58,6	18,2
5	177	202	68,0	18,0	
6	182	201	71,1	18,0	
8	183	130	78,7	17,9	
10	10	182	79	86,3	17,7
12	182	46	94,4	17,5	
14,5	181	31	98,1	15,8	
16	181	20	99,0	11,5	

Después la presión se reduce a 3 mm Hg absolutos para separar el exceso de amina.

15

* Calculado sobre la carga inicial de ácido.

El producto se enfría a 60°C a vacío y el análisis demuestra que contiene 0,6 % de diamida.

En este ejemplo, el valor de la constante A es 0,103.

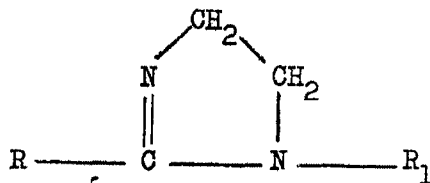
20

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES:

1. Mejoras introducidas en un procedimiento para la preparación de un compuesto de imidazolina de fórmula:

25



donde R representa un grupo alifático de 8 a 22 átomos de carbono y R₁ representa un grupo alquilo o alquenilo, sustituido o no sustituido, de 1 a 4 átomos de carbono, cuyas

30

1 mejoras consisten en calentar un ácido graso RCOOH en pre
sencia de un exceso de una diamina $H_2NCH_2CH_2NHR_1$, hasta que
se han desprendido por lo menos 1,8 moles de agua por mol
de ácido, caracterizadas dichas mejoras porque la presión
5 se reduce como sea necesario desde su valor inicial hasta
un valor final comprendido entre 5 y 50mm de mercurio, de
forma esencialmente logarítmica con respecto al tiempo.

2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas
porque R_1 representa un grupo hidroxialquilo de 2 a 4 áto-
10 mos de carbono.

3. Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas
porque R_1 representa un grupo hidroxietilo.

4. Mejoras según cualquiera de las precedentes reivin-
dicaciones, caracterizadas porque el grupo R contiene de 10
15 a 18 átomos de carbono.

5. Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas
porque el grupo R contiene de 12 a 14 átomos de carbono.

6. Mejoras según cualquiera de las precedentes reivin-
dicaciones, caracterizadas porque la amina está inicialmen-
20 te presente en un exceso del 12 al 30% (expresado como mo-
les de diamina por moles de ácido).

7. Mejoras según cualquiera de las precedentes reivin-
dicaciones, caracterizadas porque la reacción se lleva a cabo
a una temperatura de 170 a 220°C.

8. Mejoras según la reivindicación 7, caracterizadas
porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 180
a 200°C.

9. Mejoras según cualquiera de las precedentes reivin-
dicaciones, caracterizadas porque la presión P a un tiempo
30 dado t puede ser calculada a partir de la siguiente ecuación:

1
$$\log_x P = \log_x P_0 - (\log_x 10) A.t$$

donde P_0 es la presión para un tiempo $t=0$, x es la base
logarítmica y A es una constante.

5 10. Mejoras según la reivindicación 9, caracterizadas
porque, cuando P se expresa en milímetros de mercurio (absolutos) y t se expresa en horas, el valor de A está comprendido entre 0,03 y 0,4.

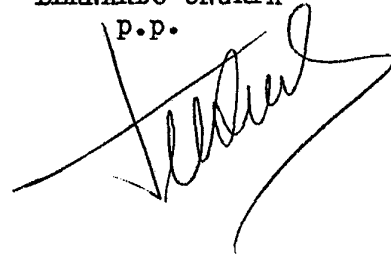
11. Mejoras según la reivindicación 10, caracterizadas
porque el valor de A está comprendido entre 0,06 y 0,25.

10 12. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: MEJORAS
INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN
COMPUESTO DE IMIDAZOLINA.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente
memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas.

Madrid, 18 agosto 1.978

BERNARDO UNGRIA
P.P.

20 

25

30