

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedida en virtud de un acuerdo con los datos que figura en la presente de conformidad con el contenido del formulario.

5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

19 ES	11 NUMERO	10 AT
21	476229	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	21 diciembre 1978	

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
53575/77	22.12.1977	Inglaterra

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7D	

54 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA IMIDAZOLINA DE BAJO CONTENIDO EN DIAMIDO.

71 SOLICITANTE (S)
ALBRIGHT & WILSON LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Albright & Wilson House, Hagley Road, West, Oldbury, Warley, West Midlands, GRAN BRETAÑA.

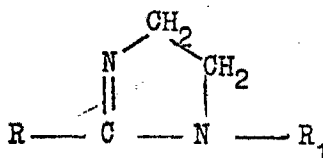
72 INVENTOR (ES)
Brinley Morris Phillips y Robert Briscoe Lace, ambos de nacionalidad británica.

73 TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1 RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención proporciona un procedimiento para la reducción del contenido de diamida de las imidazolininas de fórmula:



10 donde R representa un grupo alifático de 4 átomos de carbono como mínimo y R₁ representa un grupo alquilo o alquenilo de 1 a 4 átomos de carbono.

15 La mezcla de imidazolinina y diamida se hace reaccionar con una amina primaria o secundaria que desacila la diamida para formar una amido-amina. El producto de esta desacilación es una solución de imidazolinina que permanece transparente incluso después de almacenamiento prolongado.

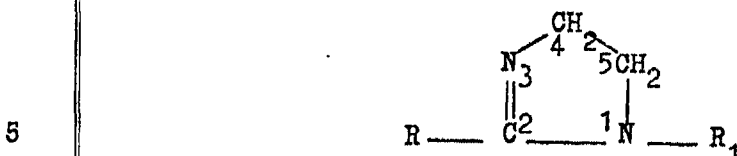
La imidazolinina es producida por reacción de un ácido RCOOH con una diamina NH₂(CH₂)₂NHR₁. Preferiblemente esta diamina se utiliza como agente desacilante.

20 COMPENDIO DE LA INVENCION

25 Esta invención se refiere a un procedimiento para la manufactura de imidazolininas que contienen pequeñas cantidades de diamidas como impurezas, por reacción entre un ácido graso y una diamina. Las imidazolininas que están sustituidas en las dos posiciones con un grupo alifático que contiene como mínimo 4 átomos de carbono se utilizan como intermediarios en la producción de diversos derivados que son valiosos agentes tensoactivos. Muchos de estos derivados presentan una acción especialmente suave sobre la piel y han sido muy empleados como ingredientes de champús y otras composiciones limpiadoras que entran en íntimo contacto con la piel.

30

1 Las imidazolininas a las que se refiere esta invención
son las de fórmula:

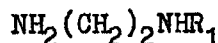


10 donde R representa un grupo alifático que contiene por lo me
nos 4 átomos de carbono y R₁ representa un grupo alquilo o
alquenilo sustituido o no sustituido, de 1 a 4 átomos de car
bono. Los números interiores definen los grupos sustituyen
tes sobre el anillo en la forma que se adoptará para los fi
nes de esta descripción.

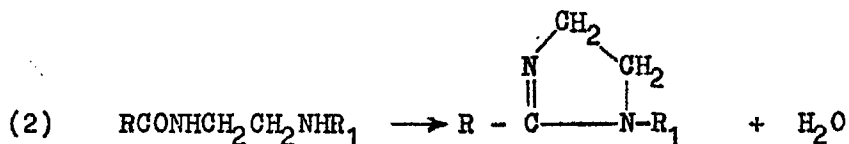
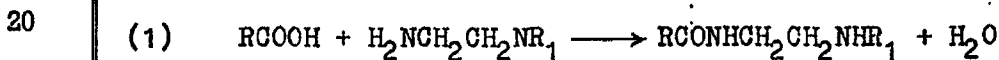
La producción de estas imidazolininas por reacción entre
un ácido graso de fórmula:



15 y una diamina de fórmula:



ha sido descrita en las patentes estadounidenses 2.267.965
y 2.528.378. La reacción deseada puede representarse de
acuerdo con las siguientes ecuaciones sucesivas:



25 Un problema que se plantea cuando se lleva a cabo esta
reacción es la formación de una diamida subproducto por una
reacción entre el producto amido-amina formado en la reac
ción mostrada en la ecuación (1) y otra molécula de un áci
do graso, de acuerdo con la ecuación:



1 donde por lo menos uno de los radicales R_2 ó R_3 representa un grupo alquilo o alquenilo de 1 a 4 átomos de carbono y el otro representa un átomo de hidrógeno o uno de los citados grupos alquilo o alquenilo.

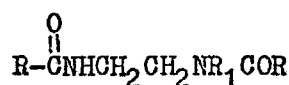
5 Nuestro procedimiento consiste en calentar la imidazolina que contiene la diamida en presencia de una amina primaria o secundaria, a temperatura elevada pero inferior a la cual la amina es separada de la mezcla de reacción, con objeto de reducir la diamida que contiene. El nuevo procedimiento conduce a un rendimiento ligeramente mayor de imidazolina.
10 en la que el contenido de diamida puede haberse reducido a solamente un 0,1 % en peso. Se empleará amina suficiente para conseguir esta reducción y cualquier exceso puede ser separado del producto por métodos convencionales. Estas técnicas permiten llevar a cabo la reacción del ácido graso con la diamina en condiciones menos rigurosamente controladas. En el caso preferido, permiten hacer reaccionar cantidades equimoleculares de la diamina y el ácido, siendo posteriormente calentado el producto con una amina para reducir la cantidad de diamida presente a un nivel aceptable. Se cree que la amina reacciona con la diamida indeseada para regenerar la monoamido-amina y una monoamida. La monoamido-amina aparentemente reacciona de acuerdo con la ecuación (2) anterior para generar la imidazolina deseada. El segundo producto de la reacción, la monoamida, no perjudica a las propiedades de la imidazolina ni de ningún producto ni composición derivado de esta última, ya que forma derivados que son solubles en agua o que por lo menos no son separados de las soluciones acuosas de los derivados de imidazolina.
20
25
30

Así, un aspecto de nuestra invención proporciona un pro-

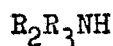
1 cedimiento para la producción de una imidazolina de bajo con-
tenido en diamida, que consiste en calentar una mezcla pre-
formada que contiene una imidazolina de fórmula:



y una diamida de fórmula:



10 con una amina de fórmula:

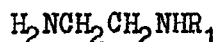


15 donde R representa un grupo alifático que contiene por lo me-
nos cuatro átomos de carbono, R₁ representa un grupo alqui-
lo o alquenilo sustituido o no sustituido de 1 a 4 átomos de
carbono, R₂ representa un grupo alifático sustituido o no sus-
tituido de 1 a 4 átomos de carbono y R₃ representa cualquie-
ra de los grupos R₂ o un átomo de hidrógeno, a una temperatu-
ra de 150°C como mínimo.

20 La amina primaria o secundaria empleada como agente de-
sacilante se selecciona de manera que la monoamida en la que
se convierte sea compatible con la imidazolina y pueda ser
incorporada a una composición limpiadora sin comunicarle nin-
guna propiedad perjudicial. En general, R₂ y R₃ representan
25 grupos alquilo sustituidos o no sustituidos, v.g. metilo,
etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo o ter-butilo,
preferiblemente los grupos de 1 ó 2 átomos de carbono.

30 Se prefiere utilizar aminas secundarias y en especial
aquellas donde R₂ y R₃ contienen un sustituyente amino o hi-
droxilo. En general, lo más conveniente y preferible es em-
plear una diamina como agente desacilante, en particular la

1 diamina empleada en la producción de la imidazolina, es decir, el compuesto de fórmula:



5 Estos agentes desacilantes son a su vez acilados en el transcurso de la reacción para formar amido-aminas que pueden experimentar deshidratación para formar una imidazolina. Este procedimiento es útil porque este "subproducto" forma una parte útil del producto deseado y puede ser idéntico a él y por lo menos es extraordinariamente improbable que cause ningún problema de compatibilidad.

10 El uso de estas diaminas como agentes desacilantes se prefiere especialmente cuando la mezcla contiene proporciones relativamente grandes de diamida, por ejemplo 10 %, ya que de otra forma el rendimiento de la imidazolina deseada, calculado sobre la cantidad de ácido y diamina empleada para producir la imidazolina contaminada, se reduciría innecesariamente.

15 Los nuevos procedimientos de la invención encuentran especial aplicación en las mezclas de imidazolina y diamida producidas por reacción de cantidades prácticamente equimoleculares de un ácido graso y una diamina, por ejemplo como se describe en la patente estadounidense 2.528.378. El producto de estos procedimientos contiene cantidades inaceptablemente altas de diamida pero el procedimiento propiamente dicho presenta la ventaja de no requerir un estrecho control ni una utilización eficiente de la diamina. La subsiguiente aplicación de nuestro nuevo procedimiento mantiene estas ventajas al tiempo que da un producto de bajo contenido en diamida.

30 Los ácidos grasos preferidos para uso en estos procedi-

1 mientos son aquéllos donde R representa un grupo alquilo, al-
queno o cicloalquilo de 8 a 22 átomos de carbono. Estos áci-
dos se obtienen convenientemente de fuentes naturales y es-
tán constituidos por mezclas de ácidos en los que varía la
5 naturaleza del grupo R. Entre los ácidos adecuados se encuen-
tran los ácidos caproico, heptílico, caprílico, undecílico,
láurico, palmítico, esteárico, isoestéarico, etilhexanoico, behénico,
aráquico, cerótico, oleico, erúcido, linoleico, linolénico
y ricinoleico.

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

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

20 Las diaminas reactivas preferidas para esta invención
son aquellas donde R_1 representa un grupo alquilo, hidroxial-
quilo o aminoalquilo de 1 a 4 átomos de carbono, por ejem-
plo un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo,
isobutilo o ter-butilo o un derivado hidroxilado o amínico
del mismo. Preferiblemente, R_1 representa un grupo monohidro-
xialquilo de 2 a 4 átomos de carbono. Todavía mejor, R_1 re-
presenta un grupo hidroxietano, $-CH_2CH_2OH$. La diamina más
preferida de la que deriva la imidazolina es la N-(2-amino-
25 etil)etanolamina.

30 La reacción entre el ácido graso y la diamina se lleva
a cabo empleando técnicas convencionales. En la realización
preferida en la que se obtiene una imidazolina con alto con-
tenido en diamida, el ácido graso y de 1 a 1,05 moles de una
diamina por mol del ácido se cargan en una vasija adecuada

1 de la que se expulsa el aire y la temperatura se eleva has-
ta 140-200°C. Durante este aumento de temperatura o después
del mismo, la presión se reduce para que se produzca un rá-
pido desprendimiento del agua del sistema. La reacción se
5 termina cuando se han desprendido más de 1,90 moles de agua
por mol de ácido. La mezcla producida contiene una imidazo-
lina junto con un 2 % como mínimo y normalmente de 2 a 10 %
en peso de una diamida.

10 Se agrega el agente desacidante (la amina) a esta mezcla
de producto en cantidades suficientes para reaccionar con
toda la diamida presente. Es conveniente emplear un gran ex-
ceso ya que toda la amina que permanezca inalterada puede ser
separada del producto al final de la reacción y reciclada.
15 La temperatura de la mezcla se eleva después y se mantiene a
un valor superior a 150°C pero inferior al punto de ebulli-
ción de la amina. Preferiblemente, la temperatura se mantie-
ne entre 180 y 250°C y todavía mejor entre 180 y 220°C, mien-
tras la vasija se mantiene a reflujo. La cantidad de diamida
que se vuelve a formar depende del periodo de tiempo durante
20 el cual se mantiene esta temperatura elevada. En general, es
conveniente reducir el contenido de diamida de la imidazoli-
na producida a menos del 2 % en peso y esto se consigue ha-
bitualmente manteniendo las temperaturas elevadas durante
periodos de 2 a 6 horas. Nuestro procedimiento permite redu-
25 cir el contenido de diamida a niveles muy bajos, de 0,05 %
en peso o menos, cuando se emplean las temperaturas más ele-
vadas y los tiempos de calefacción más largos.

30 Cualquier exceso de amina se separa del producto, con-
venientemente reduciendo la presión en la vasija.

1 El procedimiento descrito puede ser llevado a cabo de
forma discontinua o continua. En el caso de un procedimiento
continuo, es conveniente efectuar la reacción entre un ácido
5 graso y una diamina en una vasija y dejar que rebose a una
segunda vasija el producto que contiene una imidazolina con-
taminada con algo de diamida. Después se introduce el agente
desacilante en esta segunda vasija de nuevo en gran exceso,
siendo el tiempo de permanencia tal que el contenido de dia-
mida se reduzca a un nivel satisfactorio. A continuación el
10 exceso de amina puede ser separado en una columna de desti-
lación para dar el producto deseado.

La invención es ilustrada mediante los siguientes ejem-
plos:

EJEMPLO 1

15 En un matraz de 5 litros se introducen 878 g (8,74 mo-
les) de aminoetiletanolamina y se calienta con agitación a
50°C. Se añaden 1640 g (8,0 moles) de ácido graso del coco,
manteniendo la mezcla de reacción a una temperatura no supe-
rior a 60°C mediante el empleo de refrigeración. Después la
20 presión se reduce a 200 mm Hg absolutos y la temperatura se
eleva a 140°C. A continuación las sustancias reaccionantes se
calientan a 190°C a una velocidad de 20°C/hora. Cuando la
temperatura de las sustancias reaccionantes llega a 160°C,
la presión se reduce a 100 mm Hg absolutos durante un periodo
25 de 3 horas. Después la presión se reduce a 1 mm Hg absolu-
tos. Durante la reacción se separan 15 moles de agua y se ha-
lla que la imidazolina contiene 2,2 % de diamida. Se calien-
tan a reflujo 682,5 g (2,5 moles) de la imidazolina ante-
rior a presión reducida con 78 g (0,15 moles) de aminoetil-
30 etanolamina a 90°C, durante 5 horas. Después se reduce la

1 presión a 1 mm Hg absoluto para destilar el exceso de amina.
La imidazolina final contiene 0,7 % de diamida.

EJEMPLO 2

5 En un matraz de 2 litros se introducen 472,7 g (4,5 moles) de aminoetiletanolamina y se calienta con agitación a 50°C. Se añaden 922,5 g (4,5 moles) de ácido graso del coco, manteniendo la temperatura por debajo de 60°C mediante la aplicación de refrigeración. Después se reduce la presión a 200 mm Hg absolutos y la temperatura se eleva a 140°C. A continuación las sustancias reaccionantes se calientan a 190°C
10 a una velocidad de 20°C/hora. Cuando la temperatura de las sustancias reaccionantes llega a 160°C, la presión se reduce a 100 mm Hg absolutos durante un periodo de 2,5 horas. Se halla que la imidazolina contiene 3,9 % de diamida. Se calientan a reflujo a presión reducida 410 g (1,5 moles) de la imidazolina con 31,6 g (0,3 moles) de aminoetiletanolamina a 190°C, durante 4 horas. Después se reduce la presión para destilar el exceso de amina. La imidazolina final contiene
15 0,9 % de diamida.

EJEMPLO 3

Preparación de imidazolina de coco

20 Un matraz de 2 litros se carga con 419 g (4 moles) de aminoetiletanolamina y se añaden 820 g (4 moles) de ácido graso de coco con agitación a 50-60°C. La presión se reduce a 200 mm Hg absolutos y las sustancias reaccionantes se calientan a 140°C. Después la temperatura se eleva a 220°C a una velocidad de 20°C/hora y a continuación se reduce la presión a 15 mm a lo largo de 3 horas. Durante la reacción se recuperan 134,3 g (7,5 moles) de agua, junto con 14,3 g
25 de amina. Se analiza la imidazolina y se halla que contiene
30

1 2,5 % de diamida.

5 Se agregan 34,7 g (0,23 moles) de aminoetiletanolamina a 1040 g de este producto (igual a 3,8 moles de ácido graso en la carga original). La mezcla se calienta a reflujo durante 5 horas a 220°C bajo vacío (55 mm Hg absolutos) y después se reduce la presión a 4 mm Hg absolutos para destilar el exceso de aminoetiletanolamina. Se analiza la imidazolina y se halla que contiene 0,8 % de diamida.

EJEMPLO 4

10 Preparación de imidazolina láurica

15 Un matraz de 2 litros se carga con 306,1 g (2,9 moles) de aminoetiletanolamina y se añaden con agitación, a 50-60°C, 585 g (3,9 moles) de ácido láurico. La presión se reduce a 200 mm Hg absolutos y las sustancias reaccionantes se calientan a 140°C. Después se eleva la temperatura a 220°C a una velocidad de 20°/hora y luego se reduce la presión a 15 mm Hg absolutos a lo largo de 3 horas. Durante la reacción se recuperan 96,6 g de agua (5,4 moles), junto con 9,9 g de aminoetiletanolamina. Se analiza la imidazolina y se halla que contiene 4,1 % de diamida.

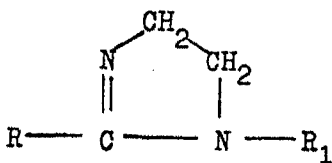
20 Se añaden 17,1 g (0,16 moles) de aminoetiletanolamina a 734 g de este producto (igual a 2,74 moles de ácido graso en la carga original). La mezcla se calienta a reflujo durante 5 horas a 220°C bajo vacío (50 mm Hg absolutos). Finalmente se destila el exceso de aminoetiletanolamina reduciendo la presión a 2 mm Hg absolutos. Se analiza la imidazolina y se halla que contiene 1,5 % de diamida.

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

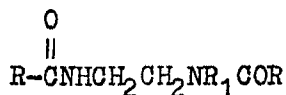
30

REIVINDICACIONES

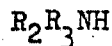
1. Un procedimiento para la producción de una imidazolina de bajo contenido en diamida, que consiste en calentar una mezcla preformada que contiene una imidazolina de fórmula:



y una diamida de fórmula:



con una amina de fórmula:

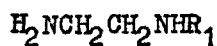


donde R representa un grupo alifático de 4 átomos de carbono como mínimo, R₁ representa un grupo alquilo o alquerilo sustituido o no sustituido de 1 a 4 átomos de carbono y R₂ representa un grupo alifático sustituido o no sustituido de 1 a 4 átomos de carbono, a una temperatura de 150°C como mínimo.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde R₂ y R₃ representan grupos alquilo o alquenilo sustituidos o no sustituidos, de 1 ó 2 átomos de carbono.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde R₂ y R₃ representan grupos alquilo conteniendo un sustituyente amino o hidroxilo.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde la amina es de fórmula:



1

5. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde R_1 representa un grupo monohidroxialquilo de 2 a 4 átomos de carbono.

5

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde R_1 representa un grupo hidroxietano.

7. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde R representa un grupo alquilo, alquenilo o cicloalquilo de 8 a 22 átomos de carbono.

10

8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, donde R representa un grupo alquilo, alquenilo o cicloalquilo de 10 a 18 átomos de carbono.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde R representa un grupo alquilo, alquenilo o cicloalquilo de 12 a 14 átomos de carbono.

15

10. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde la imidazolina y la diamida se calientan con la amina a una temperatura de 180 a 250°C.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, donde la temperatura está comprendida entre 180 y 220°C.

20

12. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA IMIDAZOLINA DE BAJO CONTENIDO EN DIAMIDA.

25

30

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

Madrid, 21 diciembre 1.978

BERNARDO UNGRIA
P.P.



5

10

15

20

25

30

