

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0706299-0 A2**

(22) Data de Depósito: 03/01/2007
(43) Data da Publicação: 22/03/2011
(RPI 2098)



★ B R P I 0 7 0 6 2 9 9 A 2 ★

(51) *Int.Cl.:*
C07C 45/89
C07C 49/88
C07D 305/12

(54) Título: **PREPARAÇÃO DE DÍMEROS DE ALQUIL CETENO**

(30) Prioridade Unionista: 03/01/2006 US 60/755,966

(73) Titular(es): Hercules Incorporated

(72) Inventor(es): David A. Gerstenhaber

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2007000128 de 03/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/079444 de 12/07/2007

(57) Resumo: PREPARAÇÃO DE DÍMEROS DE ALQUIL CETENO. A presente invenção refere-se à preparação dos dímeros de alquil ceteno (AKD), onde o processo combina, pelo menos, uma poliamina com um cloreto de ácido graxo, em uma razão molar de menos de um moide poliamina para um moi do cloreto de ácido graxo, pelo que, formando um dímero de alquil ceteno/sai de amina que é subsequêntemente separado em uma camada de dímero orgânico e uma camada de sal aquoso.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PREPARAÇÃO DE DÍMEROS DE ALQUIL CETENO**".

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de dímeros de alquil ceteno para aplicações em papel.

ANTECEDENTE DA INVENÇÃO

Os dímeros de alquil ceteno (AKD) são empregados, tipicamente, como produtos para gomagem na indústria de polpa e papel. Para esse fim, uma substância cerosa, insolúvel em água, AKDs, é geralmente adicionada na forma de dispersões aquosas compreendendo polímeros sintéticos catiônicos ou amidos catiônicos como agentes de dispersão no processo de fabricação de papel.

Um procedimento comum empregado na preparação do AKD inclui a adição de cloretos de ácido graxo (FAC) (possuindo, tipicamente, estruturas da fórmula geral $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COCl}$, onde n é um inteiro variando de 8 a 20) a uma mistura aquecida de trietilamina (TEA) e um solvente(s) inerte(s). Processos típicos requerem a presença do solvente inerte para diluir a pasta fluida descrita acima, de modo a garantir uma boa mistura e separação do produto. Na ausência do solvente inerte, a viscosidade de reação da mistura de amina FAC aumenta conforme se forma um subproduto de sal TEA-Cl. É a formação desse subproduto na mistura de amina FAC que constitui a mistura eficaz dos reagentes e remoção do produto final de AKD, o que é difícil de ser obter de forma eficaz. Exemplos de solventes típicos utilizados na preparação do AKD são dicloreto de propileno e tolueno.

Foram realizadas tentativas na indústria, de modo a reduzir ou remover os solventes do processo de formação do AKD, pelo que, o solvente de diluição tanto vem sendo substituído por uma quantidade excedente de amina terciária quanto através do emprego de destilação rigorosa. Tipicamente, um AKD resultante é isolado por filtração da solução de solvente/AKD, onde o solvente remanescente na fração do AKD é reduzido através de destilação. Contudo, tais processos, incluindo aquelas etapas de utilização de destilação, permanecem problemáticas em razão das quantidades de

traço do solvente que permanecem no produto final.

A Patente US número 5.672.721 ensina a produção do AKD com quantidades baixas de solvente, por emprego de um solvente inerte imiscível em água, seguido por uma etapa de destilação de dois estágios seguida por
5 adição de água ou vapor.

A Patente US número 5.344.943 ensina um processo para a preparação de dímeros de alquil ceteno de cadeia longa, na ausência de solventes orgânicos adicionais, através do uso de um excesso molar de trietil amina para cloreto de ácido graxo. O processo requer o uso de mistura in-
10 tensiva para gerar taxas de cisalhamento altas que controlam a viscosidade da mistura de reação. Esse processo é difícil de ser colocado em prática em grande escala, sendo essa necessária para produção comercial de produtos de AKD.

A Patente US número 5.399.774 ensina o emprego de aminas terciárias como ambos reagente e como diluente. Nesse emprego, pelo me-
15 nos 1,15 mol de amina são empregados por mol de cloreto de ácido graxo para fabricar o AKD. As aminas úteis no processo pode tanto ser monoami-
nas quanto diaminas. O processo descrito ensina a purga de cristais de haleto de hidrogênio de amina terciária formados na produção do AKD com um
20 ácido. Deve-se tomar cuidado quando se emprega o ácido, de modo a não hidrolisar o AKD com o ácido.

A Patente US número 5.502.218 ensina a produção, sem solven-
te, dos dímeros de alquil ceteno que utilizam os cristais pré-preparados de haleto de hidrogênio de amina terciária como um diluente na fabricação dos
25 produtos de AKD, onde as aminas terciárias são empregadas em uma quan-
tidade estequiométrica para quantidade em excesso molar em relação à
quantidade de cloreto de ácido graxo empregada.

Ainda permanece a necessidade de se ter um processo para
fabricação de produtos de AKD que seja capaz de ser realizado em uma es-
30 cala comercial e que resulte em um produto de AKD final que tenha um nível
suficientemente baixo de solvente residual.

O emprego de solventes na preparação do AKD cria um proble-

ma em razão das questões ambientais com relação à presença de solventes halogenados residuais e/ou de ebulição lenta no produto do AKD final.

Esses solventes residuais representam um problema para a indústria de fabricação de papel por requerem que as fábricas de papel realizem as acomodações necessárias para o solvente, uma vez que ele escapa na exaustão durante as operações de secagem. Também, o solvente estará presente no efluente produzido pelas fábricas de papel.

Adicionalmente, o solvente residual pode estar presente nos produtos celulósicos contendo o produto de AKD. A presença desses solventes residuais pode limitar o emprego final para esses produtos celulósicos e tornar seu uso inapropriado para produtos finais que precisam ser essencialmente isentos de quaisquer solventes residuais, tais como, por exemplo, para embalagens que entram em contato com alimentos.

Assim, existe até hoje uma necessidade não satisfeita, na indústria, da provisão de processos para preparação do AKD sem a adição de solventes que, de forma final, permanecem em níveis não detectados no produto de AKD final e produtos celulósicos tratados com produtos de AKD.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um processo para a preparação de dímeros de alquil ceteno, compreendendo as etapa, em seqüência:

(a) carregamento de um catalisador de poliamina a um recipiente de reação e, então, aquecimento da poliamina a uma temperatura variando de cerca de 50°C a cerca de 70°C;

(b) carregamento de um cloreto de ácido graxo ao recipiente de reação contendo a poliamina por um período de tempo variando de cerca de 30-90 minutos, pelo que formando uma mistura de reação compreendendo um dímero de alquil ceteno/sal de amina;

(c) adição de uma quantidade de água à mistura de reação onde uma camada de dímero de alquil ceteno orgânico e uma camada de sal aquoso são formadas;

(d) separação da camada de dímero de alquil ceteno orgânico e a camada de sal aquosa, onde a poliamina empregada no processo está

presente em quantidades variando de cerca de 0,5 a menos de cerca de 1,0 equivalente por mol de equivalente de ácido graxo.

DESCRIÇÃO DETALHADA

5 As concretizações da presente invenção descrevem um processo para a preparação de dímeros de alquil ceteno (AKD), onde um produto do AKD contém níveis significativamente baixos de solvente(s) residual(ais), o processo compreendendo:

(a) carregamento de uma poliamina a um recipiente de reação e aquecimento da amina a uma temperatura variando de cerca de 50°C a cerca de 70°C, preferivelmente variando de cerca de 50°C a cerca de 65°C, mais preferivelmente variando de cerca de 55°C a cerca de 65°C, e mais preferivelmente cerca de 65°C;

(b) carregamento de um cloreto de ácido graxo ao recipiente de reação por um período de tempo variando de cerca de 30-90 minutos, preferivelmente cerca de 35 a cerca de 40 minutos, e mais preferivelmente 40 minutos, onde o cloreto de ácido graxo é usado em quantidades superiores a 1,0 equivalente molar em relação à amina, pelo que formando uma mistura de reação compreendendo um dímero de alquil ceteno/sal de amina;

(c) adição de uma quantidade eficaz de água à mistura de reação até formar uma camada de dímero de alquil ceteno e uma camada de sal aquoso na mistura de reação;

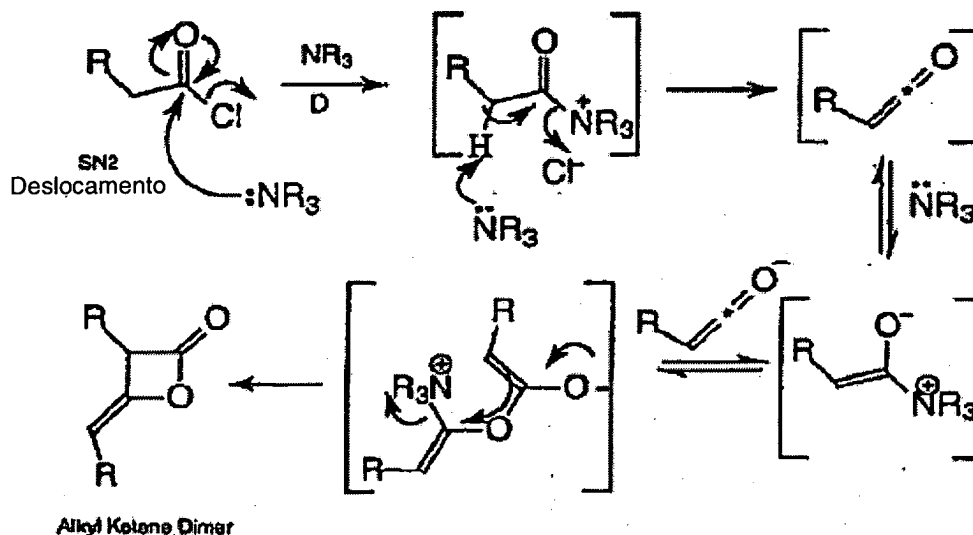
(d) aquecimento opcional da mistura de reação até uma temperatura variando de cerca de 90°C a cerca de 105°C; e

(e) separação da camada de dímero de alquil ceteno orgânico e da camada de sal aquosa,

25 onde a poliamina está presente em quantidades variando de cerca de 0,5 a cerca de menos de 1,0 equivalente por mol de equivalente de cloreto de ácido graxo, preferivelmente variando de cerca de 0,5 a cerca de 0,95 equivalente, mais preferivelmente variando de 0,6 a menos de 0,95 equivalente. O processo para a preparação de AKD pode ser realizado em uma batelada, semibatelada ou modo contínuo.

Embora não desejando estar ligado a qualquer teoria, o que se

segue ilustra um mecanismo generalizado para formação de AKD da presente invenção.



As concretizações da presente invenção fornecem uma preparação de AKD através do uso de poliaminas terciárias, mais especificamente

5 aminas bi e tricíclicas terciárias e amina polar terciária, onde o processo é realizado com níveis baixos ou mais especificamente, na ausência de solventes orgânicos halogenados ou voláteis.

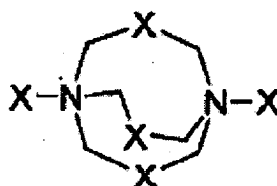
Nas concretizações da presente invenção, a poliamina pode ser pelo menos uma de uma das poliaminas que são aminas cíclicas terciárias

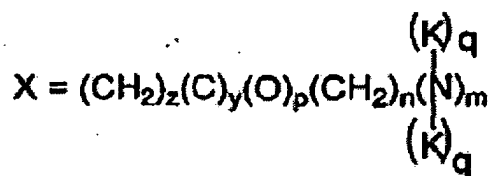
10 que podem ser de cadeia policíclica linear ou ramificada.

Tipicamente, a amina policíclica terciária pode ser uma amina terciária policíclica compreendendo frações contendo grupos funcionais polares. Essas aminas são altamente reativas devido a suas considerações estéricas específicas e através da assistência química disponível através da

15 funcionalidade polar.

Poliaminas cíclicas terciárias apropriadas pra uso com as concretizações da presente invenção incluem aquelas possuindo a estrutura geral:





$$K = (\text{CH}_2)_z(\text{C})_y(\text{O})_p(\text{CH}_2)_n(\text{N})_m$$

$$n = 0 \text{ a } 1$$

$$m = 0 \text{ a } 1$$

$$z = 0 \text{ a } 6$$

$$y = 0 \text{ a } 1$$

$$p = 0 \text{ a } 1$$

$$q = 0 \text{ a } 1$$

onde os valores de n, m, z, y e q podem ser os mesmos ou diferentes e a soma dos valores de n, m, z, y e q é superior a 1 e onde as amins contêm um ou mais anéis heteroatômicos, cada um dos quais pode conter duas ou mais amins terciárias por anel, onde essas amins podem também conter, adicionalmente, uma ou ambas dentre uma unidade carbonila ou ligação de éter, formando uma funcionalidade éter, éster ou acetato dentro da fração. As amins polares cíclicas podem atuar como ambos uma amina reativa e um diluente para a preparação do AKD.

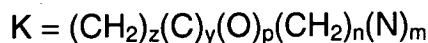
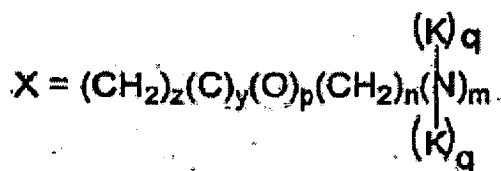
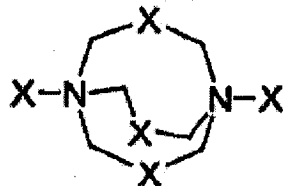
Exemplos de poliaminas cíclicas terciárias preferidas incluem, porém não estão limitados a tropinona, acetato de quinuclidinila e 4-[2-dimetilamino)amino)etil]-morfolina. Mais preferivelmente, a amina polar cíclica é tropinona e acetato de quinuclidinila, e mais preferivelmente tropinona. Embora não desejando estar ligado a qualquer teoria, esses exemplos mostram a presença de duas "ramificações" da amina presas na parte posterior para expor um único par de nitrogênio dos elétrons. Esses elétrons são mais adequados a participarem no deslocamento de SN2 de FAC e formação de AKD. A cetona polar e o grupo acetato de tropinona e acetato de quinuclidinila, respectivamente, melhoram, adicionalmente a taxa de reação da formação de AKD, como cada um desses grupos facilita a formação de um intermediário de amida polar carregado.

As poliaminas são utilizadas na produção do AKD, em razão da basicidade inerente da funcionalidade da amina terciária, enquanto utilizando

as amins adicionais presentes na poliamina e nas estruturas de hidrocarboneto (por mol de material) de uma poliamina para reatividade melhorada e viscosidade de reação mais baixa da mistura de reação compreendendo o AKD e sal de amina.

- 5 Tipicamente, as poliaminas úteis possuem a estrutura $R_1R_2R_3N$, onde R é uma cadeia de alquila ou alquenila contendo uma ou mais unidades terciárias de repetição. R_1 , R_2 e R_3 podem ser separados ou conectados formando um ou dois anéis heteroatômicos. Embora não desejando estar
- 10 ligado a qualquer teoria as estruturas de poliamina contêm duas "ramificações" alquila nas amins reativas que são presas na parte posterior, pelo que, expondo um único par de nitrogênio dos elétrons, onde os elétrons são mais adequados a participarem no deslocamento de SN_2 de FAC e formação do AKD.

- 15 Poliaminas cíclicas preferidas apropriadas para uso nas concretizações da presente invenção são aquelas possuindo a estrutura geral:



$$n = 0 \text{ a } 1$$

$$m = 0 \text{ a } 1$$

$$z = 0 \text{ a } 6$$

20 $y = 0 \text{ a } 1$

$$p = 0 \text{ a } 1$$

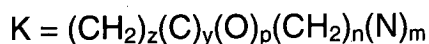
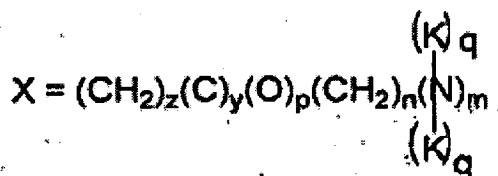
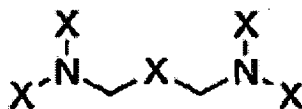
$$q = 0 \text{ a } 1$$

- onde as estruturas contêm um ou mais anéis heteroatômicos, cada um dos quais pode conter duas ou mais amins terciárias por anel e onde os valores
- 25 de m, n, z, y e q podem ser os mesmos ou diferentes e a soma dos valores

de m, n, z, y e q é superior a zero. As poliaminas cíclicas podem atuar como ambos uma amina reativa e como um diluente para a mistura de reação compreendendo o AKD e sal de amina.

Exemplos não limitantes de poliaminas cíclicas incluem 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, hexametiltetramina, 1,4-dimetil piperazina e 4,4'-trimetileno bis(1-metil-piperidina). E mais preferivelmente, a poliamina cíclica é 1,4-dimetil piperazina.

Adicionalmente, as poliaminas cíclicas úteis na presente invenção devem estar em um estado líquido na temperatura operacional do processo para a preparação do AKD. Poliaminas terciárias de cadeia linear típicas, apropriadas para uso nas concretizações da presente invenção incluem aquelas possuindo a estrutura geral:



$$n = 0 \text{ a } 1$$

$$m = 0 \text{ a } 1$$

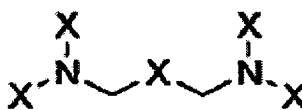
$$z = 0 \text{ a } 6$$

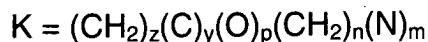
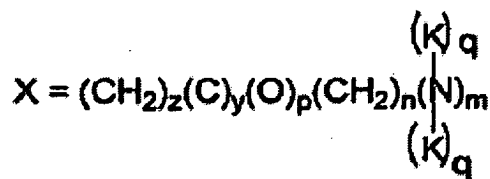
$$y = 0 \text{ a } 1$$

$$p = 0 \text{ a } 1$$

$$q = 0 \text{ a } 1$$

onde as poliaminas terciárias de cadeia ramificada, típicas, apropriadas para uso concretizações da presente invenção incluem aquelas possuindo a estrutura geral:





$$n = 0 \text{ a } 1$$

$$m = 0 \text{ a } 1$$

$$z = 0 \text{ a } 6$$

$$5 \quad y = 0 \text{ a } 1$$

$$p = 0 \text{ a } 1$$

$$q = 0 \text{ a } 1$$

- onde n, m, z, y e q podem ter os mesmos valores ou diferentes e a soma de n, m, z, y e q é superior a zero e onde as estruturas contêm duas ou mais aminas terciárias conectadas a uma cadeia alquila compreendendo uma ou mais unidades de carbono, que também podem conter uma ou ambas dentro uma unidade carbonila ou ligação de éter, éster de formação, acetato ou funcionalidade de éter dentro da fração. As poliaminas terciárias ramificadas podem atuar como ambos uma amina reativa na formação do AKD e como um diluente para a mistura de reação do AKD/sal de amina resultante.

- Exemplos de poliaminas terciárias ramificadas apropriadas incluem, porém não estão limitados a N,N,N',N'',N''',N'''-hexametiletenotetramina; N,N,N'',N'''-tetrametil-1,6-hexanodiamina; N,N,N',N'',N'''-pentametildietilenotriamina; N,N,N'',N'''-tetrametil-1,3-propanodiamina; N,N,N'',N'''-tetraetilenodiamina; N,N,N'',N'''-tetrametiletenodiamina e N,N,N'',N'''-tetrametilmetilenodiamina. Exemplos preferidos incluem N,N,N'',N'''-tetrametil-1,6-hexanodiamina; N,N,N',N'',N'''-pentametildietilenotriamina; N,N,N'',N'''-tetrametil-1,3-propanodiamina; N,N,N'',N'''-tetraetilenodiamina. As poliaminas terciárias ramificadas mais preferidas são N,N,N'',N'''-tetrametil-1,6-hexanodiamina e N,N,N',N'',N'''-pentametildietilenotriamina.

Exemplos de poliaminas terciárias de cadeia linear apropriadas incluem, porém não estão limitados ao 2,4-dimetil-2,4-diazapentano, 2,5-dimetil-2,5-diazahexano, 1,1'-(1,2-etanodiol)bis[piperidina], N,N,N',N'''-tetrametil-1,2-diaminociclohexano, 1,4-dimetil-1,4-diazaciclohexano, diaza-

biciclo[2.2.2]octano, 2,6-dimetil-2,6-diazaheptano, 2,7-dimetil-2,7-diazaoctano, 2,7-dimetil-2,7-diaza-4-octeno, 2,7-dimetil-2,7-diaza-4-octina, 2,9-dimetil-2,9-diazadecano e 2,5,8,11-tetrametil-2,5,8,11-tetraazadodecano.

- 5 Com as poliaminas terciárias de cadeia linear e ramificada, como nas frações de amina cíclicas, a basicidade inerente da funcionalidade da amina terciária, aminas adicionais e estruturas de hidrocarboneto (por mol de material) fornecem a reatividade aperfeiçoada da poliamina e viscosidade de reação baixa da mistura de reação do AKD/sal de amina resultante. Por exemplo, nas poliaminas terciárias ramificadas como a N,N,N",N"-tetrametil-1,6-hexanodiamina, a estrutura maior (por exemplo C₆) permite que uma poliamina adquira propriedades semelhantes as do solvente, que ajudam na redução da viscosidade da mistura de reação do AKD/sal de amina resultante. Cloretos de ácido graxo típicos apropriados para uso nas concretizações da presente invenção são aqueles possuindo a estrutura geral:



onde R¹ é C₇ a C₃₀ alquila ou C₇ a C₃₀ alquenila e R₂ é hidrogênio ou C₁ a C₈, mais preferivelmente R¹ é C₁₀ a C₂₂ e R₂ é hidrogênio.

- O cloreto de ácido graxo pode ter até 30 átomos de carbono, apropriadamente com 12 a 22 átomos de carbono e, preferivelmente com 16 a 18 átomos de carbono ou uma mistura de tais cloretos de ácido graxo. O cloreto de ácido graxo pode ser tanto um cloreto de ácido graxo saturado ou insaturado e como alguns exemplos, pode ser cloretos de ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquidônico, ácido palmitoléico, ácido oléico, etc. Os cloretos de ácidos graxos ocorrendo naturalmente, tais como aqueles de coco e sebo podem naturalmente também ser usados. Cloreto de ácido esteárico é especificamente preferido.

Uma vez que a reação esteja completa, uma quantidade eficaz de água resfriada a cerca de 39°C a cerca de 45°C é rapidamente carregada à mistura de reação, onde a temperatura interna das gotas do reator cai ra-

pidamente abaixo do ponto de congelamento do AKD, pelo que produzindo um sólido ceroso. Assim, o AKD é separado da camada de água que reduz a área de contato superficial disponível com a água. O reaquecimento da mistura de reação até uma temperatura variando de cerca de 90°C a cerca de 105°C funde o AKD, pelo que, facilitando uma separação de líquido/líquido do AKD do sal de amina residual presente na mistura de reação.

Opcionalmente, bem como a adição de uma quantidade eficaz de água à mistura de reação, um tratamento com ácido compreendendo o tratamento da mistura de reação com ácido inorgânico aquoso pode também ser realizado para auxiliar na remoção de qualquer amina residual da mistura de reação. A concentração de ácido inorgânico aquoso depende da quantidade de poliamina remanescente na mistura de reação. Uma das vantagens do presente processo é que, uma vez que a poliamina está presente em quantidades variando de cerca de 0,5 a cerca de menos de 1,0 de equivalente por mol de equivalente de cloreto de ácido graxo, o tratamento da mistura de reação com o ácido inorgânico aquoso, para remover a poliamina em excesso não é tipicamente necessário.

Uma vantagem do método da presente invenção se constitui nos ensaios de dímero alto que são obtidos na mistura de reação. Através do uso do método da presente invenção quase todos os ensaios do dímero de ceteno superiores a 60%, preferivelmente superiores a 80%, mais preferivelmente superiores a 90% do produto de AKD final, foram isolados e analisados usando técnicas de IV, SEC e RMN padrão.

Os métodos típicos para separação do AKD dos sais de amina empregados pelos versados na técnica geralmente empregam uma das três técnicas: 1) filtração com solvente do AKD solúvel dos sais de amina insolúveis, 2) centrifugação dos sais de amina do AKD solubilizado com solvente e 3) extração do ácido dos sais de amina a partir do AKD solubilizado com solvente.

Como o método descrito aqui tem como base apenas a capacidade da amina de atuar como um solvente e nenhum solvente adicional é acrescentado na produção de AKD, o mesmo se constitui em um método

essencialmente sem solvente. O produto do AKD final fabricado por esse método contém quantidades mínimas de solvente.

Quando a faixa de valores numéricos for citada aqui, a menos que de outra forma declarado, a faixa pretende incluir os pontos finais da mesma e todos os inteiros e frações dentro daquela faixa. Não se pretende
5 que o escopo das várias concretizações da invenção seja limitado aos valores específicos citados quando da definição de uma faixa. Além disso, todas as faixas estabelecidas aqui se destinam a incluir não apenas as faixas específicas descritas aqui, porém também, qualquer combinação dos valores aqui, incluindo os valores mínimos e máximos citados.
10

DESCRIÇÃO DOS PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Um método de espectroscopia por infravermelho (IR) é empregado para a determinação dos valores de ensaio do dímero de alquilceteno. A amostra do dímero de alquilceteno é dissolvida em heptano, extraída com
15 uma mistura de água/metanol (para remover as impurezas polares que fornecem uma interferência positiva) e o espectro de IR escaneado. A absorvência de carbonila, em relação à absorvência do padrão preparado de modo semelhante, é empregada para quantificar o ensaio do dímero de alquilceteno.

20 Um método de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) é empregado para medir a fração das espécies de peso molecular superior ao do dímero de alquilceteno. A amostra do dímero de alquilceteno é dissolvida em tetraidrofurano (THF) e cromatografada a 40°C. É empregado um detector do índice de refração diferencial (DRI). O dímero de alquilceteno elui como uma máxima simples. A porcentagem da área da fração superior em peso molecular é reportada.
25

Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é empregada para quantificar os subprodutos e impurezas do processo nas amostras do dímero de alquilceteno. A amostra e o padrão interno, óxido de
30 trifenílfosfina (TPPO) são dissolvidos em d-clorofórmio e o espectro do próton obtido. As impurezas diferentes daquelas quantificadas conforme descrito no parágrafo [00036], são calculadas em uma base de peso absoluta.

EXEMPLOS

As concretizações da presente invenção são adicionalmente definidas nos Exemplos que se seguem. Deve ser entendido que esses exemplos são fornecidos apenas como ilustração. A partir da discussão precedente e desses Exemplos, um versado na técnica pode determinar as características essenciais dessa invenção, e sem fugir do espírito e escopo da mesma, pode realizar alterações e modificações na invenção de modo a adaptar a mesma aos vários usos e condições. Assim, várias modificações da presente invenção, além daquelas mostradas e descritas aqui, ficarão claras aos versados na técnica a partir da descrição precedente. Embora a invenção tenha sido descrita com referência aos meios, materiais e concretizações específicos, deve ser entendido que a invenção não está limitada as especificidades descritas e se estende a todos os equivalentes dentro do escopo das reivindicações.

De modo geral, nos Exemplos descritos aqui, os conjuntos de reator compreendem uma caldeira de resina enjaquetada possuindo uma capacidade interna de 50 a 1.000 mililitros. Cada conjunto de reator foi equipado com uma caldeira de 4 gargalos aquecida e uma torneira de Teflon® para drenagem do conteúdo do reator. Cada recipiente foi também equipado com uma âncora de Teflon controlada através de um agitador de cabeçote, um condensador de água fria com borbulhador de gás, um tubo em y, um par térmico, entrada de nitrogênio, septo de borracha e um batente. Os vidros foram secos em um forno a 105°C por 1 a 2 horas e fluxados com nitrogênio, por toda a noite.

Exemplo 1: Cloreto de ácido graxo 364/N,N,N',N'- tetrametil-1,6-hexanodiamina, razão molar de 1,0/0,6

O recipiente foi carregado com N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina (12,1 g, 70,22 mmols) e aquecido até 65°C com um banho de circulação de água, enquanto agitando e bloqueio com nitrogênio. Quando uma temperatura interna atingiu 65°C, foi iniciada a adição de cloreto de ácido graxo 364 (34,7 g, 119,64 mmols) através de uma bomba de seringa por intermédio do septo. Cloreto de ácido graxo foi adicionado em uma taxa cons-

tante por 40 minutos para manter a temperatura de reação entre 60 e 65°C. Uma vez que a adição estava completa, a água quente no banho foi substituída por água gelada. A pasta fluida de reação foi tratada com HCl resfriado a 37,5% (10,2 g, 105 mmols) mais água deionizada (29,7 g). Uma vez que a temperatura foi resfriada até 45°C o banho de água fria foi substituído por água quente para aquecer a reação rapidamente de volta até 90°C. Uma vez que a pasta fluida foi aquecida até 90°C para separação, o produto de reação bruto foi isolado e analisado empregando técnicas de Infravermelho, SEC e RMN padrão e os dados para determinar aquele ensaio de dímero de alquil ceteno eram de 94,0%.

Exemplo 2: Cloreto de ácido graxo 291/N,N,N',N'- tetrametil-1,6-hexanodiamina, razão molar de 1,0/0,6

O recipiente foi carregado com N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina (11,3 g, 65,6 mmols) e aquecido até 65°C. Cloreto de ácido graxo 291 (35,0 g, 115,7 mmols) foi adicionado a uma razão uniforme por 35 minutos. Quando a adição estava completa, a água quente no banho foi substituída com água gelada. Cinco minutos após o cloreto de ácido graxo foi adicionado, HCl aquoso a 37,5% (9,7 g, 99 mmols) mais 27,6 g de água deionizada foram combinados, resfriados e adicionados à reação, enquanto água fria foi circulada até resfriar os mesmos. Quando a temperatura alcançou 45°C, a água fria no banho foi substituída por água quente, a fim de aquecer a reação até 90°C. Quando a reação alcançou 65°C a agitação se tornou lenta a uma velocidade mínima. Uma vez que a pasta fluida foi aquecida até 90°C para separação, o produto bruto da reação foi isolado e analisado empregando técnicas de Infravermelho, SEC e RMN padrão. Foi determinado que o ensaio do dímero de alquil ceteno se constituía em 92,5%.

Exemplo 3: Cloreto de ácido graxo 532/N,N,N',N'- tetrametil-1,6-hexanodiamina, razão molar a 1,00/0,94

O conjunto de reação foi o mesmo conforme declarado acima (Exemplo 2) exceto que um funil de adição envolvido com fita de aquecimento foi usado para adicionar o cloreto de ácido graxo ao invés de uma bomba de seringa. O recipiente de reação foi carregado com tetrametil-1,6-

hexanodiamina (15,9 g, 92,3 mmols) e aquecido até 63°C com um banho de circulação de água. Quando a tetrametil-1,6-hexanodiamina atingiu a temperatura de reação, cloreto de ácido graxo líquido 532 (34,3 g, 98,7 mmols) foi carregado por um período de 90 minutos. Quando a adição estava completa, a água quente no banho foi substituída com gelo e água fria. Seis minutos após a adição estar completa, HCl a 37,5% (13,4, 138 mmols) e água deionizada gelada (39,1 g) foram carregados. Quando a temperatura alcançou 35°C, a água fria no banho foi substituída com água quente, a fim de aquecer a reação até 90°C. Uma vez que a pasta fluida foi aquecida até 90°C para separação, o produto de reação bruto foi isolado e analisado usando técnicas de Infravermelho, SEC e RMN padrão. Foi determinado que o ensaio do dímero de ceteno alquila se constituía em 88,1%.

Exemplo 4: Cloreto de ácido graxo 364/N,N,N',N'- pentametildietilenotriamina, razão molar 1,00/0,6

O procedimento para essa reação foi o mesmo do Exemplo 1. O recipiente de reação, de um modo análogo ao Exemplo 1, foi carregado com cloreto de ácido graxo 364 (34,7 g, 116,64 mmols), pentametildietilenotriamina (12,3 g, 70,98 mmols), HCl a 37,5% (10,2 g, 105 mmols) e água deionizada (30,2 g). Uma vez que a pasta fluida foi aquecida até 90°C para separação, o produto de reação bruto foi isolado e analisado empregando técnicas de Infravermelho, SEC e RMN padrão. Foi determinado que o ensaio do dímero de ceteno alquila se constituía em 85,5%.

Exemplo 5: Cloreto de ácido graxo 291/N,N,N',N'',N''- pentametildietilenotriamina, razão molar 1,0/0,95

O procedimento para essa reação foi o mesmo do Exemplo 2. O recipiente de reação, de um modo análogo ao Exemplo 2, foi carregado com cloreto de ácido graxo 364 (30,0 g, 99,2 mmols), pentametildietilenotriamina (16,5 g, 95,2 mmols), HCl a 37,5% (13,7 g, 141 mmols) e água deionizada (40,8 g). Uma vez que a pasta fluida foi aquecida até 90°C para separação, o produto bruto da reação foi isolado e analisado empregando técnicas de Infravermelho, SEC e RMN padrão. Foi determinado que o ensaio do dímero de ceteno alquila se constituía em 80,2%.

Exemplo 6: Cloreto de ácido graxo 364/N,N,N',N'',N''- pentametildipropileno-triamina, razão molar 1,0/0,6

O procedimento para essa reação foi o mesmo do Exemplo 1. O recipiente, de um modo análogo ao Exemplo 1, foi carregado com cloreto de ácido graxo 364 (34,7 g, 119,6 mmols), pentametildietilenotriamina (14,1 g, 70,0 mmols), HCl a 37,5% (10,2 g, 105 mmols) e água deionizada (36,3 g). Uma vez que a pasta fluida foi aquecida até 90°C para separação, o produto de reação bruto foi isolado e analisado empregando técnicas de Infravermelho, SEC e RMN padrão. Foi determinado que o ensaio do dímero de ceteno alquila se constituía em 85,0%.

Exemplo 7: Cloreto de ácido graxo 291/N,N,N',N'- tetrametil-1,3-propanodiamina

O procedimento para essa reação foi o mesmo do Exemplo 2. O recipiente, de um modo análogo ao Exemplo 2, foi carregado com cloreto de ácido graxo 291 (35,0 g, 115,73 mmols), tetrametil-1,3-propanodiamina (8,6 g, 66,03 mmols), HCl a 37,5% (9,6 g, 99 mmols) e água deionizada (18,8 g). Uma vez que a pasta fluida tenha sido aquecida até 90°C para separação, o produto de reação bruto foi isolado e analisado empregando técnicas de Infravermelho, SEC e RMN padrão. Foi determinado que o ensaio do dímero de ceteno alquila se constituía em 65,9%.

Exemplo 8: Cloreto de ácido graxo 364/tetraetilenodiamina, razão molar 1,0/0,6

O procedimento para essa reação foi o mesmo do Exemplo 1. O recipiente de reação, de um modo análogo ao Exemplo 1, foi carregado com cloreto de ácido graxo 364 (34,7 g, 117 mmols), tetraetilenodiamina (12,3 g, 71,3 mmols), HCl a 37,5% (10,2 g, 105 mmols) e água deionizada (30,4 g). Uma vez que a pasta fluida foi aquecida até 90°C, para separação, o produto de reação bruto foi isolado e analisado empregando técnicas de Infravermelho, SEC e RMN padrão. Foi determinado que o ensaio do dímero de ceteno alquila se constituía em 74,5%.

Outros sistemas, métodos, processos e vantagens das concretizações da presente invenção ficarão claros a um versado na técnica, medi-

ante exame da descrição detalhada. Fica claro que tais sistemas, métodos, processos e vantagens adicionais estão incluídos nessa descrição, estando dentro do escopo da presente invenção e sendo protegidos pelas reivindicações apensas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a preparação de dímeros de alquil ceteno, compreendendo, em seqüência, as etapas de:

5 (a) carregamento de uma poliamina a um recipiente de reação, e então aquecimento da poliamina a uma temperatura variando de cerca de 50°C a cerca de 70°C;

(b) carregamento de um cloreto de ácido graxo ao recipiente de reação contendo a poliamina, por um período de tempo variando de cerca de 30-90 minutos, pelo que formando uma mistura de reação compreendendo
10 um dímero de alquil ceteno/sal de amina;

(c) adição de uma quantidade de água à mistura de reação, onde uma camada de dímero de alquil ceteno orgânico e uma camada de sal aquoso são formadas;

(d) separação da camada de dímero de alquil ceteno orgânico e
15 a camada de sal aquosa, em que a poliamina empregada no processo está presente em quantidades variando de cerca de 0,5 a menos de cerca de 1,0 equivalente por mol de equivalente de cloreto de ácido graxo.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a poliamina
20 da etapa (a) compreende frações de poliamina cíclica terciária contendo grupos funcionais polares, catalisadores de poliamina ou poliaminas terciárias de cadeia linear ou ramificada.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, em que a(s) poliamina(s) é(são) fração(ões) de poliamina cíclica terciária contendo grupos
25 funcionais polares.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a poliamina é tropinona, acetato de quinuclidinila ou 4-[2-dimetilamino)amino)etil]-morfolina.

5. Método de acordo com a reivindicação 2, em que as poliaminas
30 compreendem poliaminas cíclicas.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, em que a poliamina cíclica é 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 1,4-dimetil piperazina ou 4,4'-

trimetileno bis(1-metil-piperidina).

7. Método de acordo com a reivindicação 2, em que as poliaminas terciárias de cadeia linear podem ser selecionadas do grupo consistindo em 2,4-dimetil-2,4-diazapentano, 2,5-dimetil-2,5-diaza-hexano, 1,1'-(1,2-etanodiol)bis[piperidina], N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminociclohexano, 1,4-dimetil-1,4-diazaciclohexano, diazabicyclo[2.2.2]octano, 2,6-dimetil-2,6-diazaheptano, 2,7-dimetil-2,7-diazaoctano, 2,7-dimetil-2,7-diaza-4-octeno, 2,7-dimetil-2,7-diaza-4-octina, 2,9-dimetil-2,9-diazadecano e 2,5,8,11-tetrametil-2,5,8,11-tetraazadodecano.

8. Método de acordo com a reivindicação 2, em que as poliaminas terciárias ramificadas compreendem N,N,N',N'',N''',N'''-hexametil-etilenotetramina; N,N,N',N''-tetrametil-1,6-hexanodiamina; N,N,N',N'',N''-pentametildietilenotriamina; N,N,N',N''-tetrametil-1,3-propanodiamina; N,N,N',N''-tetraetilenodiamina; N,N,N',N''-tetrametiletilenodiamina e N,N,N',N''-tetrametilmetilenodiamina. Exemplos preferidos incluem N,N,N',N''-tetrametil-1,6-hexanodiamina; N,N,N',N'',N''-pentametildietilenotriamina; N,N,N',N''-tetrametil-1,3-propanodiamina; ou N,N,N',N''-tetraetilenodiamina.

9. Método de acordo com a reivindicação 1, em que o cloreto de ácido graxo compreende cloreto de estearoila.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a poliamina compreende 1,4-dimetil piperazina e o cloreto de ácido graxo é cloreto de estearoila.

11. Método de acordo com a reivindicação 1, em que na etapa (a) a temperatura varia de cerca de 50°C a cerca de 65°C.

12. Método de acordo com a reivindicação 11, em que na etapa (a) a temperatura varia de cerca de 55°C a cerca de 65°C.

13. Método de acordo com a reivindicação 12, em que na etapa (a) a temperatura é cerca de 65°C.

14. Método de acordo com a reivindicação 1, em que o cloreto de ácido graxo é carregado ao recipiente de reação por um período de tempo variando de cerca de 35 a cerca de 40 minutos.

15. Método de acordo com a reivindicação 14, em que o cloreto

de ácido graxo é carregado ao recipiente de reação por um período de tempo de cerca de 40 minutos.

16. Dímero de alquil ceteno produzido de acordo com método como definido na reivindicação 1.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PREPARAÇÃO DE DÍMEROS DE ALQUIL CETENO"**.

- 5 A presente invenção refere-se à preparação dos dímeros de alquil ceteno (AKD), onde o processo combina, pelo menos, uma poliamina com um cloreto de ácido graxo, em uma razão molar de menos de um mol de poliamina para um mol do cloreto de ácido graxo, pelo que, formando um dímero de alquil ceteno/sal de amina que é subsequentelemente separado em uma camada de dímero orgânico e uma camada de sal aquoso.

Nova(s) página(s) 2 a 6, 16 e 17 relatório descritivo, incorporando as alterações correspondentes a da página 3-7, 18 do pedido PCT, conforme relatório do exame preliminar.

traço do solvente que permanecem no produto final.

A Patente US número 5.672.721 ensina a produção do AKD com quantidades baixas de solvente, por emprego de um solvente inerte imiscível em água, seguido por uma etapa de destilação de dois estágios seguida por
5 adição de água ou vapor.

A Patente US número 5.344.943 ensina um processo para a preparação de dímeros de alquil ceteno de cadeia longa, na ausência de solventes orgânicos adicionais, através do uso de um excesso molar de trietil amina para cloreto de ácido graxo. O processo requer o uso de mistura in-
10 tensiva para gerar taxas de cisalhamento altas que controlam a viscosidade da mistura de reação. Esse processo é difícil de ser colocado em prática em grande escala, sendo essa necessária para produção comercial de produtos de AKD.

A Patente US número 5.399.774 ensina o emprego de aminas
15 terciárias como ambos reagente e como diluente. Nesse emprego, pelo menos 1,15 mol de amina são empregados por mol de cloreto de ácido graxo para fabricar o AKD. As aminas úteis no processo pode tanto ser monoaminas quanto diaminas. O processo descrito ensina a purga de cristais de haleto de hidrogênio de amina terciária formados na produção do AKD com um
20 ácido. Deve-se tomar cuidado quando se emprega o ácido, de modo a não hidrolisar o AKD com o ácido.

A Patente US número 5.502.218 ensina a produção, sem solvente, dos dímeros de alquil ceteno que utilizam os cristais pré-preparados de haleto de hidrogênio de amina terciária como um diluente na fabricação dos
25 produtos de AKD, onde as aminas terciárias são empregadas em uma quantidade estequiométrica para quantidade em excesso molar em relação à quantidade de cloreto de ácido graxo empregada.

WO 03/097560 descreve um método para produção de dicetenos, dialquila a partir de cloretos de ácidos graxos de cadeia longa e amina
30 terciária usando um catalisador tal como 1,2-diazabicilo(2.22) octano como um catalisador para dimerização monomérica de alquil cetonas.

Ainda permanece a necessidade de se ter um processo para

fabricação de produtos de AKD que seja capaz de ser realizado em uma escala comercial e que resulte em um produto de AKD final que tenha um nível suficientemente baixo de solvente residual.

5 O emprego de solventes na preparação do AKD cria um problema em razão das questões ambientais com relação à presença de solventes halogenados residuais e/ou de ebulição lenta no produto do AKD final.

Esses solventes residuais representam um problema para a indústria de fabricação de papel por requerem que as fábricas de papel realizem as acomodações necessárias para o solvente, uma vez que ele escapa na exaustão durante as operações de secagem. Também, o solvente estará
10 presente no efluente produzido pelas fábricas de papel.

Adicionalmente, o solvente residual pode estar presente nos produtos celulósicos contendo o produto de AKD. A presença desses solventes residuais pode limitar o emprego final para esses produtos celulósicos e
15 tornar seu uso inapropriado para produtos finais que precisam ser essencialmente isentos de quaisquer solventes residuais, tais como, por exemplo, para embalagens que entram em contato com alimentos.

Assim, existe até hoje uma necessidade não satisfeita, na indústria, da provisão de processos para preparação do AKD sem a adição de
20 solventes que, de forma final, permanecem em níveis não detectados no produto de AKD final e produtos celulósicos tratados com produtos de AKD.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um processo para a preparação de dímeros de alquil ceteno, compreendendo as etapa, em seqüência:

25 (a) carreando uma poliamina a um recipiente de reação e, então, aquecimento da poliamina a uma temperatura variando de 50°C a 70°C;

(b) carreando um ácido graxo ao recipiente de reação contendo a poliamina por um período de tempo variando de 30-90 minutos, pelo que formando uma mistura de reação compreendendo um dímero de alquil ceteno/sal de amina;
30

(c) adição de uma quantidade de água à mistura de reação onde uma camada de dímero de alquil ceteno orgânico e uma camada de sal a-

quoso são formadas;

(d) separação da camada de dímero de alquil ceteno orgânico e a camada de sal aquosa, onde a poliamina empregada no processo está presente em quantidades variando de 0,5 a menos de 1,0 equivalente por mol de equivalente de ácido graxo.

DESCRIÇÃO DETALHADA

As concretizações da presente invenção descrevem um processo para a preparação de dímeros de alquil ceteno (AKD), onde um produto do AKD contém níveis significativamente baixos de solvente(s) residual(ais), o processo compreendendo:

(a) carreando uma poliamina a um recipiente de reação e aquecimento da amina a uma temperatura variando de 50°C a 70°C, preferivelmente variando de 50°C a 65°C, mais preferivelmente variando de 55°C a 65°C, e mais preferivelmente 65°C;

(b) carreando um cloreto de ácido graxo ao recipiente de reação por um período de tempo variando de 30-90 minutos, preferivelmente 35 a 40 minutos, e mais preferivelmente 40 minutos, onde o cloreto de ácido graxo é usado em quantidades superiores a 1,0 equivalente molar em relação à amina, pelo que formando uma mistura de reação compreendendo um dímero de alquil ceteno/sal de amina;

(c) adição de uma quantidade eficaz de água à mistura de reação até formar uma camada de dímero de alquil ceteno e uma camada de sal aquoso na mistura de reação;

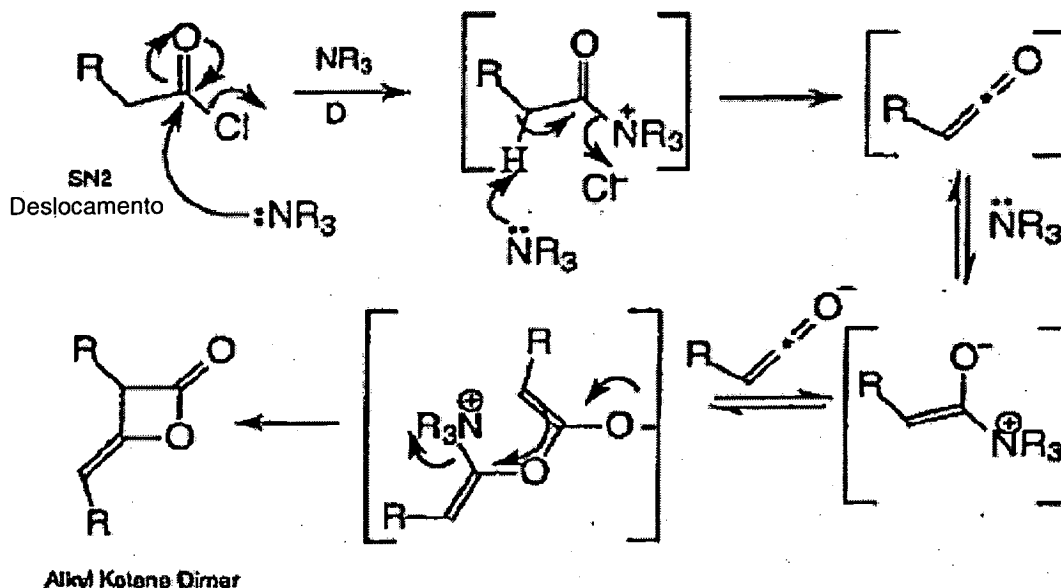
(d) aquecimento opcional da mistura de reação até uma temperatura variando de 90°C a 105°C; e

(e) separação da camada de dímero de alquil ceteno orgânico e da camada de sal aquosa,

onde a poliamina está presente em quantidades variando de 0,5 a menos de 1,0 equivalente por mol de equivalente de cloreto de ácido graxo, preferivelmente variando de 0,5 a 0,95 equivalente, mais preferivelmente variando de 0,6 a menos de 0,95 equivalente. O processo para a preparação de AKD pode ser realizado em uma batelada, semibatelada ou modo contí-

nuo.

Embora não desejando estar ligado a qualquer teoria, o que se segue ilustra um mecanismo generalizado para formação de AKD da presente invenção.



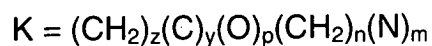
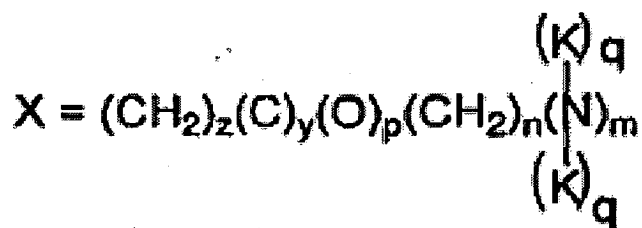
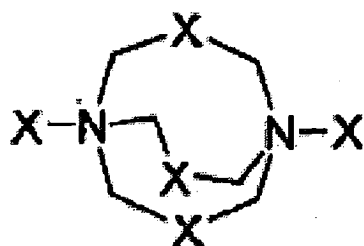
5 As concretizações da presente invenção fornecem uma preparação de AKD através do uso de poliaminas terciárias, mais especificamente aminas bi e tricíclicas terciárias e amina polar terciária, onde o processo é realizado com níveis baixos ou mais especificamente, na ausência de solventes orgânicos halogenados ou voláteis.

10 Nas concretizações da presente invenção, a poliamina pode ser pelo menos uma de uma das poliaminas que são aminas cíclicas terciárias que podem ser de cadeia policíclica linear ou ramificada.

Tipicamente, a amina policíclica terciária pode ser uma amina terciária policíclica compreendendo frações contendo grupos funcionais polares. Essas aminas são altamente reativas devido a suas considerações estéricas específicas e através da assistência química disponível através da funcionalidade polar.

15 Poliaminas cíclicas terciárias apropriadas pra uso com as concretizações da presente invenção incluem aquelas possuindo a estrutura geral:

20



$$n = 0 \text{ a } 1$$

$$m = 0 \text{ a } 1$$

$$z = 0 \text{ a } 6$$

$$y = 0 \text{ a } 1$$

$$p = 0 \text{ a } 1$$

$$q = 0 \text{ a } 1$$

5

onde os valores de n, m, z, y e q podem ser os mesmos ou diferentes e a soma dos valores de n, m, z, y e q é superior a 1 e onde as

10 aminas contêm um ou mais anéis heteroatômicos, cada um dos quais pode conter duas ou mais aminas terciárias por anel, onde essas aminas podem também conter, adicionalmente, uma ou ambas dentre uma unidade carbonila ou ligação de éter, formando uma funcionalidade éter, éster ou acetato dentro da fração. As aminas polares cíclicas podem

15 atuar como ambas uma amina reativa e um diluente para a preparação do AKD.

A cetona polar e o grupo acetato de tropinona e acetato de quinuclidinila, respectivamente, melhoram, adicionalmente a taxa de reação da formação de AKD, como cada um

20 desses grupos facilita a formação de um intermediário de amida polar carregado.

As poliaminas são utilizadas na produção do AKD, em razão da basicidade inerente da funcionalidade da amina terciária, enquanto utilizando

Exemplo 6: Cloreto de ácido graxo 364/N,N,N',N'',N''- pentametildipropileno-triamina, razão molar 1,0/0,6

O procedimento para essa reação foi o mesmo do Exemplo 1. O recipiente, de um modo análogo ao Exemplo 1, foi carregado com cloreto de ácido graxo 364 (34,7 g, 119,6 mmols), pentametildietilenotriamina (14,1 g, 70,0 mmols), HCl a 37,5% (10,2 g, 105 mmols) e água deionizada (36,3 g). Uma vez que a pasta fluida foi aquecida até 90°C para separação, o produto de reação bruto foi isolado e analisado empregando técnicas de Infravermelho, SEC e RMN padrão. Foi determinado que o ensaio do dímero de ceteno alquila se constituía em 85,0%.

Exemplo 7: Cloreto de ácido graxo 291/N,N,N',N'- tetrametil-1,3-propanodiamina

O procedimento para essa reação foi o mesmo do Exemplo 2. O recipiente, de um modo análogo ao Exemplo 2, foi carregado com cloreto de ácido graxo 291 (35,0 g, 115,73 mmols), tetrametil-1,3-propanodiamina (8,6 g, 66,03 mmols), HCl a 37,5% (9,6 g, 99 mmols) e água deionizada (18,8 g). Uma vez que a pasta fluida tenha sido aquecida até 90°C para separação, o produto de reação bruto foi isolado e analisado empregando técnicas de Infravermelho, SEC e RMN padrão. Foi determinado que o ensaio do dímero de ceteno alquila se constituía em 65,9%.

Exemplo 8: Cloreto de ácido graxo 364/tetraetilenodiamina, razão molar 1,0/0,6

O procedimento para essa reação foi o mesmo do Exemplo 1. O recipiente de reação, de um modo análogo ao Exemplo 1, foi carregado com cloreto de ácido graxo 364 (34,7 g, 117 mmols), tetraetilenodiamina (12,3 g, 71,3 mmols), HCl a 37,5% (10,2 g, 105 mmols) e água deionizada (30,4 g). Uma vez que a pasta fluida foi aquecida até 90°C, para separação, o produto de reação bruto foi isolado e analisado empregando técnicas de Infravermelho, SEC e RMN padrão. Foi determinado que o ensaio do dímero de ceteno alquila se constituía em 74,5%.

Novo quadro reivindicatório (total de 14 reivindicações), incorporando as emendas às reivindicações, conforme relatório exame preliminar.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a preparação de dímeros de alquil ceteno, caracterizado pelo fato de que compreende, em seqüência, as etapas de:

5 (a) carregamento de uma poliamina a um recipiente de reação, e então aquecimento da poliamina a uma temperatura variando de 50°C a 70°C;

(b) carregamento de um cloreto de ácido graxo ao recipiente de reação contendo a poliamina, por um período de tempo variando de 30-90 minutos, pelo que formando uma mistura de reação compreendendo um dí-
10 mero de alquil ceteno/sal de amina;

(c) adição de uma quantidade de água à mistura de reação, onde uma camada de dímero de alquil ceteno orgânico e uma camada de sal aquoso são formadas;

(d) separação da camada de dímero de alquil ceteno orgânico e
15 a camada de sal aquosa, em que a poliamina empregada no processo está presente em quantidades variando de 0,5 a menos de 1,0 equivalente por mol de equivalente de cloreto de ácido graxo.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
20 fato de que a poliamina da etapa (a) compreende frações de poliamina cíclica terciária contendo grupos funcionais polares, catalisadores de poliamina ou poliaminas terciárias de cadeia linear ou ramificada.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo
fato de que a(s) poliamina(s) é(são) fração(ões) de poliamina cíclica terciária
25 contendo grupos funcionais polares.

4. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo
fato de que as poliaminas compreendem poliaminas cíclicas.

5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo
fato de que a poliamina cíclica é 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 1,4-dimetil
30 piperazina ou 4,4'-trimetileno bis(1-metil-piperidina).

6. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo
fato de que as poliaminas terciárias de cadeia linear podem ser selecionadas

do grupo consistindo em 2,4-dimetil-2,4-diazapentano, 2,5-dimetil-2,5-diazaheptano, 1,1'-(1,2-etanodil)bis[piperidina], N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminociclohexano, 1,4-dimetil-1,4-diazaciclohexano, diazabicyclo[2.2.2]octano, 2,6-dimetil-2,6-diazaheptano, 2,7-dimetil-2,7-diazaoctano, 2,7-dimetil-2,7-diaza-4-octeno, 2,7-dimetil-2,7-diaza-4-octina, 2,9-dimetil-2,9-diazadecano e 2,5,8,11-tetrametil-2,5,8,11-tetraazadodecano.

7. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que as poliaminas terciárias ramificadas compreendem N,N,N',N'',N''',N'''-hexametiletilenotetramina; N,N,N'',N'''-tetrametil-1,6-hexanodiamina; N,N,N',N'',N'''-pentametildietilenotriamina; N,N,N'',N'''-tetrametil-1,3-propanodiamina; N,N,N'',N'''-tetraetilenodiamina; N,N,N'',N'''-tetrametiletilenodiamina e N,N,N'',N'''-tetrametilmetilenodiamina. Exemplos preferidos incluem N,N,N'',N'''-tetrametil-1,6-hexanodiamina; N,N,N',N'',N'''-pentametildietilenotriamina; N,N,N'',N'''-tetrametil-1,3-propanodiamina; ou N,N,N'',N'''-tetraetilenodiamina.

8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o cloreto de ácido graxo compreende cloreto de estearoila.

9. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a poliamina compreende 1,4-dimetil piperazina e o cloreto de ácido graxo é cloreto de estearoila.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa (a) a temperatura varia de 50°C a 65°C.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que na etapa (a) a temperatura varia de 55°C a 65°C.

12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que na etapa (a) a temperatura é 65°C.

13. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o cloreto de ácido graxo é carregado ao recipiente de reação por um período de tempo variando de 35 a 40 minutos.

14. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o cloreto de ácido graxo é carregado ao recipiente de reação por um período de tempo de 40 minutos.