

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 941 075**

51 Int. Cl.:

**C07C 227/20** (2006.01)  
**C07C 209/62** (2006.01)  
**C07C 51/46** (2006.01)  
**C07C 55/21** (2006.01)  
**C07C 51/06** (2006.01)  
**C07C 229/08** (2006.01)  
**C07C 211/07** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2018 PCT/US2018/038990**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2019 WO19013954**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2018 E 18831964 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2022 EP 3652149**

54 Título: **Procedimiento para producir ácidos y ácidos dibásicos de cadena larga**

30 Prioridad:

**12.07.2017 US 201715647966**

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

**16.05.2023**

73 Titular/es:

**VITAWORKS IP, LLC (100.0%)  
195 Blackhorse Lane  
North Brunswick, NJ 08902, US**

72 Inventor/es:

**HU, SONGZHOU**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 941 075 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para producir ácidos y ácidos dibásicos de cadena larga

**5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

Esta solicitud es una continuación de la solicitud estadounidense 15/647.966, presentada el 12 de julio de 2017.

**Campo técnico**

10

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción y separación de aminoácidos de cadena larga, ácidos dibásicos de cadena larga, alquilaminas y ácidos alcanóicos.

**Antecedentes de la invención**

15

Los ácidos dibásicos, las lactamas y los aminoácidos alifáticos saturados de cadena larga son monómeros importantes para náilon de cadena larga y plásticos de ingeniería. Los náilon son una clase de polímeros que contienen un enlace amida en su estructura principal de cadenas. Los náilon son una de las clases de plásticos de ingeniería más ampliamente usadas, más numerosas en cuanto a tipos y más consumidas.

20

Debido a su estructura molecular poco habitual, los náilon de cadena larga presentan propiedades físicas extraordinarias, es decir, mayor resistencia mecánica que el metal, baja higroscopicidad, excelente resistencia al aceite, baja temperatura, abrasión y corrosión química, y lo que es más importante, son fáciles de fabricar. Los náilon de cadena larga se convierten en muchos tipos de productos de plástico, se hilan para dar fibras y se estiran para dar películas delgadas. Los náilon de cadena larga también se usan en pinturas y adhesivos de fusión en caliente. Por tanto, los náilon de cadena larga encuentran amplias aplicaciones en las industrias automovilística, eléctrica, electrónica, de telecomunicaciones, petroquímica y aeroespacial.

25

30

Las lactamas y los aminoácidos de cadena larga se usan a nivel industrial como monómeros para producir nailon-9, nailon-11 y nailon-12.

Los ácidos dibásicos de cadena larga se condensan con diaminas a nivel industrial como materiales de partida para producir nailon-610, nailon-612, nailon-510, nailon-512, nailon-1010 y nailon-1212.

35

El documento WO 2017/088218, la solicitud de patente estadounidense con número de serie 15/601.556 en tramitación junto con la presente y la solicitud de patente estadounidense con número de serie 15/644.708, todos ellos pertenecientes al presente inventor, dan a conocer un novedoso procedimiento para la producción conjunta de ácidos dibásicos y aminoácidos de cadena larga a partir de derivados cetónicos de ácido graso. Según estas técnicas anteriores, los derivados cetónicos de ácido graso de cadena larga se hacen reaccionar con hidroxilamina para formar un derivado de oxima, que se somete a la transposición de Beckmann para producir una mezcla de dos derivados de amida. Estos derivados de amida se hidrolizan con un ácido o un agente básico para dar una mezcla de productos que contienen ácidos dibásicos y aminoácidos de cadena larga, que se aíslan mediante un procedimiento de neutralización por etapas. La hidrólisis se lleva a cabo con un hidróxido de álcali dado que la hidrólisis con un ácido es extremadamente lenta y requiere un tiempo excesivamente prolongado para completarse.

40

45

La solicitud de patente estadounidense con número de serie 15/635.874 en tramitación junto con la presente da a conocer un procedimiento para la separación completa de cada componente a partir de una mezcla de los productos de hidrólisis en la producción de aminoácidos y ácidos dibásicos de cadena larga sin descargar ninguna corriente acuosa residual.

50

El procedimiento según el documento WO 2017/088218 y la solicitud de patente estadounidense con número de serie 15/635.874 usa un hidróxido de álcali, lo más preferiblemente hidróxido de sodio, y un ácido, lo más preferiblemente ácido sulfúrico, para lograr la producción y la separación. Como resultado, se genera una gran cantidad de sulfato de sodio en el procedimiento de producción. Como subproducto, el sulfato de sodio es costoso de formar a partir de hidróxido de sodio y ácido sulfúrico. Además, el sulfato de sodio tiene poco valor y su eliminación es cada vez más difícil.

55

Un objeto de la presente invención es dar a conocer un procedimiento para la producción de ácidos dibásicos y aminoácidos de cadena larga realizando la hidrólisis de derivados de amida mixta con amoniaco o hidróxido de amonio.

60

Otro objeto de la presente invención es dar a conocer un procedimiento para la separación de cada componente a partir de una mezcla de los productos mediante la hidrólisis de hidróxido de amonio. Según el procedimiento de la presente invención, los ácidos dibásicos y aminoácidos de cadena larga se producen y separan de manera sencilla, eficiente y económica con altos rendimientos y una excelente pureza. El único subproducto es el sulfato

65

de amonio, que es un producto valioso como fertilizante.

**Descripción de los dibujos**

5 Figura 1. Diagrama de flujo esquemático para la producción y separación de aminoácido de cadena larga, ácido dibásico, alquilamina y ácido alcanoico a partir de su mezcla en el caso de una hidrólisis de hidróxido de amonio.

Figura 2. Diagrama de flujo esquemático para la producción y separación de aminoácido de cadena larga, ácido dibásico, alquilamina y ácido alcanoico a partir de su mezcla en el caso de una hidrólisis de hidróxido de amonio.

10

Figura 3. Diagrama de flujo esquemático para el tratamiento de corrientes acuosas para recuperar alquilamina, aminoácido de cadena larga y sulfato de amonio.

15

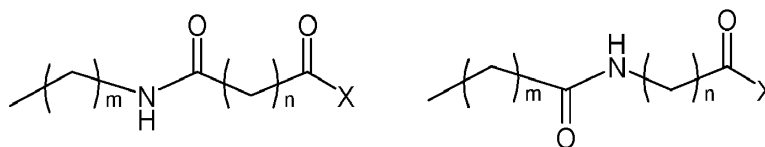
Figura 4. Curva de solubilidad de ácido 11-aminoundecanoico y ácido dodecanodioico en disolución acuosa al 5% de hidróxido de amonio.

**Descripción de la invención**

La invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

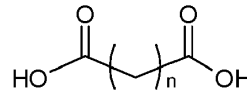
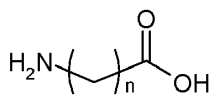
20

El principal objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento para llevar a cabo la hidrólisis de los derivados de amida mixta de las siguientes estructuras:



25

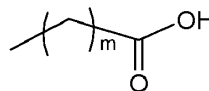
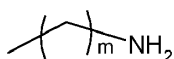
a partir de una transposición de Beckmann de derivados de ácido graso de oxima con amoniaco o hidróxido de amonio para producir una mezcla de productos principales de las siguientes estructuras:



30

Aminoácido de cadena larga

Ácido dibásico de cadena larga



35

Alquilamina

Ácido alcanoico

en las que m es un número entero de desde 0 hasta 10, n es un número entero de desde 6 hasta 20; X es OR o NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, en las que OR es OH, alcohol monohidroxilado C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alcohol polihidroxilado C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno independientemente hidrógeno o grupo alquilo C<sub>i</sub>-C<sub>s</sub>.

40

Cuando m = 5, n = 10, los productos principales son ácido 11-aminoundecanoico, ácido dodecanodioico, hexilamina y ácido heptanoico. Dado que el material de partida de calidad comercial se obtiene a partir de aceite de ricino, también está presente una cantidad significativa de ácido esteárico como impureza en la mezcla de productos.

45

Cuando m = 7, n = 8, los productos principales son ácido 9-aminononanoico, ácido sebácico, octilamina y ácido pelargónico.

50

Cuando m = 5, n = 12, los productos principales son ácido 13-aminotridecanoico, ácido tetradecanodioico (ácido brasílico), hexilamina y ácido heptanoico.

55

El presente inventor ha hallado que los derivados de amida mixta a partir de la transposición de Beckmann pueden hidrolizarse con una disolución acuosa de amoniaco o hidróxido de amonio. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo a una temperatura elevada de desde 100°C hasta 280°C, preferiblemente desde 150 hasta 250°C, más preferiblemente desde 160 hasta 240°C, lo más preferiblemente desde 180°C hasta 220°C. La presión para la reacción de hidrólisis es de desde autógena hasta 260 bar.

La reacción de hidrólisis puede llevarse a cabo en la atmósfera de aire o bajo la protección de gas inerte, es decir, helio, argón o nitrógeno.

- 5 La razón molar de amoniaco con respecto al derivado de amida mixta puede variarse de desde 1 hasta 20, preferiblemente desde 2 hasta 10, más preferiblemente desde 3 hasta 8, lo más preferiblemente desde 4 hasta 8.

10 La hidrólisis del derivado de amida mixta también puede realizarse en presencia de un catalizador. Un catalizador útil se encuentra en el grupo que consiste en sales de álcali y amonio de hidróxido, bicarbonato, carbonato, bisulfito, sulfato, nitrato, fosfato, y una mezcla de dos o más de los mismos. Preferiblemente, el catalizador se selecciona de hidróxidos de álcali, lo más preferiblemente, el catalizador es hidróxido de sodio. El catalizador se añade en una cantidad del 0,01% al 10%, más preferiblemente desde el 0,1% hasta el 5%, lo más preferiblemente del 0,5% al 2%, en peso de los derivados de amida mixta. Los metales alcalinos son litio, sodio, potasio o cesio.

15 Puede usarse una disolución acuosa de disolvente orgánico en la reacción de hidrólisis para ayudar a disolver los derivados de amida mixta, lo que es beneficioso para acelerar la hidrólisis. Un disolvente útil se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, isopropanol, propanol, tetrahidrofurano, dioxano, terc-butanol, isobutanol, butanol, y una mezcla de dos o más de los mismos. El disolvente se selecciona preferiblemente de alcoholes, más preferiblemente metanol o etanol, lo más preferiblemente el mismo alcohol que en el éster de amida mixta. El contenido para el disolvente seleccionado en una mezcla acuosa varía de desde el 5% hasta el 95%, más preferiblemente en el intervalo de desde el 30 hasta el 70%, lo más preferiblemente desde el 40% hasta el 60%.

25 La reacción de hidrólisis puede llevarse a cabo de manera continua, semicontinua o discontinua. Después de la hidrólisis, se retiran el exceso de amoniaco y el disolvente en un disolvente acuoso mediante evaporación para proporcionar una disolución o suspensión de aminoácido de cadena larga y una mezcla de sales de alquilamina o amonio del ácido dibásico de cadena larga y ácido alcanoico. Es importante señalar que la alquilamina no se evapora o se evapora de manera insignificante durante el procedimiento de retirada de amoniaco. Se encuentra que la alquilamina forma una sal con el ácido dibásico de cadena larga o ácido alcanoico. Después de retirar el exceso de amoniaco, la disolución o suspensión fuertemente alcalina se vuelve neutra, y se precipita el aminoácido de cadena larga.

35 En una realización de la presente invención, ilustrada esquemáticamente en la figura 1, la disolución o suspensión se enfría adicionalmente para cristalizar el aminoácido de cadena larga, que puede recuperarse por medio de separación sólido-líquido para proporcionar unas aguas madres que contienen las sales de amonio o alquilamina de ácido dibásico de cadena larga y ácido alcanoico. La figura 4 demostró una gran diferencia en cuanto a solubilidad de la sal de amonio de ácido dodecanodioico y ácido 11-aminoundecanoico. Resulta evidente que la sal de amonio de ácido dodecanodioico es soluble y se vuelve más soluble a medida que aumenta la temperatura, mientras que el ácido 11-aminoundecanoico es prácticamente insoluble en una disolución al 5% de hidróxido de amonio. Los tres componentes en las aguas madres, es decir, alquilamina, ácido dodecanodioico y ácido alcanoico, pueden separarse según uno de los tres métodos siguientes.

45 Según el primer método para separar cada componente en las aguas madres, la disolución se acidifica para precipitar ácido dibásico de cadena larga y para generar ácido alcanoico como un aceite. El ácido dibásico de cadena larga se recupera por medio de separación sólido-líquido para proporcionar unas aguas madres, a partir de las cuales se separa el ácido alcanoico mediante una separación de fases para proporcionar una disolución, a la que se le añade un agente básico en presencia de un extractante para recuperar la alquilamina. La alquilamina en la fase extractante se somete a destilación fraccionada para producir alquilamina y para recuperar el disolvente extractante.

50 Según el segundo método para separar cada componente en las aguas madres, las aguas madres se acidifican en presencia de un disolvente extractante para disolver el ácido dibásico de cadena larga y el ácido alcanoico. Después de la acidificación y la extracción, a la disolución acuosa se le añaden un agente básico y un disolvente extractante para recuperar la alquilamina. El ácido dibásico de cadena larga y el ácido alcanoico se separan a partir de la fase extractante mediante cristalización por enfriamiento y destilación, respectivamente.

60 El tercer método para separar cada componente en las aguas madres comienza con añadir un agente básico y un disolvente extractante a la disolución para recuperar la alquilamina, seguido de añadir un ácido a la disolución para formar ácido dibásico de cadena larga y ácido alcanoico en presencia o ausencia de un disolvente extractante. En ausencia de un disolvente extractante, el ácido dibásico de cadena larga se precipita y recupera por medio de separación sólido-líquido, y el ácido alcanoico se recupera como fase oleosa en las aguas madres. En presencia de un disolvente extractante, el ácido dibásico de cadena larga y el ácido alcanoico se disuelven en la fase extractante y se separan mediante cristalización y destilación, respectivamente.

65 Si hay ácidos grasos de cadena larga presentes en el material de partida, estos ácidos grasos se precipitan

como sal de amonio, junto con el aminoácido de cadena larga. En la producción de ácido 11-aminoundecanoico y ácido dodecanodioico a partir del material de partida de aceite de ricino, está presente una cantidad significativa de ácido esteárico en los derivados de amida mixta. El ácido esteárico se precipita como sal de amonio con ácido 11-aminoundecanoico, dado que la sal de amonio de ácidos grasos es prácticamente insoluble en agua.

El aminoácido de cadena larga se purifica disolviendo el producto en bruto en una disolución acuosa ácida en presencia de un disolvente extractante orgánico. Por tanto, la separación del aminoácido de cadena larga y los ácidos grasos se logra formando una disolución acuosa de una sal ácida del aminoácido de cadena larga y una fase extractante orgánica rica en ácidos grasos e impurezas. Es particularmente interesante señalar que los materiales coloreados se extraen en la fase extractante y que la disolución acuosa de la sal ácida de aminoácido de cadena larga es prácticamente incolora.

En otra realización de la presente invención, ilustrada esquemáticamente en la figura 2, la disolución o suspensión después de retirar el exceso de amoniaco se acidifica añadiendo un ácido en presencia de un disolvente extractante para formar una disolución acuosa de una sal ácida del aminoácido de cadena larga y alquilamina y una fase extractante orgánica rica en ácido dibásico de cadena larga, ácido alcanico, ácidos grasos e impurezas. El ácido dibásico de cadena larga y el ácido alcanico se separan mediante cristalización por enfriamiento y destilación de la fase extractante, respectivamente.

Ácidos adecuados son un ácido de un  $pK_a < 5,0$ . Estos ácidos son, pero sin limitarse a, ácidos inorgánicos, es decir, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico; ácidos alquil y arilsulfónicos, es decir, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido isetiónico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido xilenosulfónico y ácido sulfámico; ácidos carboxílicos orgánicos: ácido málico, ácido maleico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico. Puede usarse uno o una mezcla de dos o más de estos ácidos para formar una sal ácida de aminoácidos de cadena larga.

Preferiblemente, el ácido se selecciona de uno de los ácidos inorgánicos, y lo más preferiblemente, ácido sulfúrico.

El objetivo de la acidificación es convertir por completo las sales de amonio o alquilamina de ácidos dibásicos de cadena larga, ácidos alcanicos de cadena corta y ácidos grasos en ácidos carboxílicos libres y formar una sal ácida de aminoácido de cadena larga, para garantizar la completa disolución del aminoácido de cadena larga en la fase acuosa y del ácido dibásico de cadena larga en una fase extractante orgánica.

Los disolventes orgánicos adecuados para extraer ácidos dibásicos, ácido alcanico y ácidos grasos son insolubles en agua y pertenecen a las clases de éster, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, éteres, alcoholes de  $C_4$  a  $C_{10}$  y cetonas de  $C_4$  a  $C_{10}$ . Los disolventes extractantes útiles incluyen, pero sin limitarse a, formiato de butilo, formiato de isobutilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo, acetato de propilo, acetato de isopropilo, acetato de etilo, propionato de etilo, acetato de octilo, benceno, tolueno, xileno, cumeno, anisol, dietil éter, diisopropil éter, dibutil éter, metil terc-butil éter, etil terc-butil éter, metiltetrahidrofurano, éter de petróleo, ciclohexano, dicloroetano, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, y trifluorometilbenceno, n-butanol, isobutanol, alcohol amílico, alcohol isoamílico, hexanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol, isooctanol, sec-octanol, butanona, pentanona, hexanona, ciclohexanona, metil isobutil cetona. Como disolvente extractante puede usarse un único disolvente o una mezcla de dos o más disolventes.

Se espera que el disolvente extractante seleccionado tenga una buena solubilidad del ácido graso y ácido dibásico de cadena larga a mayor temperatura, baja o poca solubilidad a menor temperatura para el ácido dibásico de cadena larga y buena solubilidad para el ácido graso o similares a menor temperatura para garantizar una separación eficaz del ácido dibásico de cadena larga a partir de otros ácidos grasos ricos en la fase orgánica.

Preferiblemente, el disolvente extractante es tolueno.

La cantidad de disolvente extractante no está limitada, pero es mayor que la cantidad eficaz para la disolución de los ácidos dibásicos y las impurezas de ácido graso.

La temperatura para realizar la acidificación y la extracción está en el intervalo de desde  $50^{\circ}C$  hasta el punto de ebullición de la mezcla de fase orgánica extractante rica en ácido graso y ácido dibásico de cadena larga y por debajo de  $100^{\circ}C$  a presión normal. La acidificación y la extracción también pueden llevarse a cabo a una temperatura elevada bajo presión, pero los equipos de presión serán necesarios para el procedimiento.

Preferiblemente, la acidificación y la extracción se realizan a una temperatura de desde  $60^{\circ}C$  hasta  $95^{\circ}C$ , y lo más preferiblemente a una temperatura de desde  $80^{\circ}C$  hasta  $90^{\circ}C$ . A mayor temperatura, la mayor solubilidad del ácido dibásico de cadena larga en el disolvente extractante es ventajosa para reducir la cantidad del

disolvente extractante usada.

No hay preferencia en cuanto a cómo se introducen un ácido y un disolvente extractante en la disolución de sales de amonio o alquilamina de ácido dibásico de cadena larga y ácido alcanico. Un ácido y un disolvente extractante pueden añadirse de manera concomitante, secuencial, continua, semicontinua o discontinua.

Con el fin de aislar el aminoácido de cadena larga, la disolución acuosa fuertemente ácida se neutraliza con un agente básico hasta una acidez casi neutra en un intervalo de pH de desde 5 hasta 9. Más preferiblemente, el pH está en el intervalo de 6 a 8. La neutralización se realiza a una temperatura de desde 50°C hasta el punto de ebullición de la disolución, preferiblemente desde 60 hasta 90°C, lo más preferiblemente desde 70°C hasta 80°C. La neutralización a esta temperatura más preferida produce cristales más grandes que facilitarán la separación sólido-líquido. Después de enfriar hasta de 0°C a 30°C, preferiblemente de 15°C a 25°C, se precipita el producto, el aminoácido de cadena larga, y se separa por medio de separación sólido-líquido, es decir, filtración o centrifugación, para producir unas aguas madres que contienen sal inorgánica y una pequeña cantidad de aminoácido de cadena larga.

El agente básico se selecciona del grupo que consiste en amoniaco, sales de álcali y amonio de hidróxido, bicarbonato, carbonato, sulfito, bisulfito y carboxilato. Puede usarse un único agente o una mezcla de dos o más agentes. Preferiblemente, el agente básico es amoniaco o sales de amonio de hidróxido, bicarbonato o carbonato.

El agente básico más preferible es hidróxido de amonio.

Si se usa amoniaco o hidróxido de amonio como agente básico para neutralizar el ácido sulfúrico, y después se añade más agente básico a las aguas madres hasta un pH básico, sólo puede recuperarse la alquilamina mediante extracción. La destilación de la disolución básica retirará el amoniaco en lugar de la alquilamina. Es interesante observar que la alquilamina tal como hexilamina es libremente soluble en una disolución de sal de amonio, es decir, sulfato de amonio, aunque la hexilamina es insoluble en agua o en una disolución de sal de álcali. No se observa separación de fases entre la hexilamina y una disolución de sulfato de amonio.

La corriente acuosa residual del procedimiento según la presente invención contiene alquilamina, una pequeña cantidad de aminoácido de cadena larga, y sulfato de amonio cuando se selecciona ácido sulfúrico como el ácido más preferible. El tratamiento de la disolución acuosa se ilustra esquemáticamente en la figura 3. La disolución se acidifica con ácido sulfúrico para aumentar la solubilidad del aminoácido de cadena larga y se concentra para precipitar el sulfato de amonio. La neutralización de la disolución concentrada con amoniaco o hidróxido de amonio produce un precipitado del aminoácido de cadena larga, que se recupera mediante separación sólido-líquido.

El procedimiento según la presente invención logra la producción y la completa separación de aminoácidos de cadena larga, ácidos dibásicos, ácido alcanico de cadena corta, alquilamina y ácidos grasos sin descargar ninguna corriente acuosa residual a partir del procedimiento. El único subproducto a partir del procedimiento de producción, el sulfato de amonio, es un producto valioso como fertilizante.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la práctica de esta invención, pero no se pretende que limiten su alcance.

#### EJEMPLO 1

Este ejemplo se refiere a la producción y separación de ácido 11-aminoundecanoico, ácido dodecanodioico, hexilamina, ácido heptanoico y ácido esteárico a partir de su mezcla obtenida a partir de la hidrólisis de hidróxido de amonio de los derivados de amida mixta.

Se obtuvo una mezcla de los productos hidrolizando 150 g de los derivados de amida mixta preparados a partir de 12-cetoestearato de metilo según el documento WO2017/088218 con 1200 ml de hidróxido de amonio al 10%.

Se suspendieron los ésteres metílicos de amida mixta en 1200 ml de hidróxido de amonio al 10% en un autoclave de 2 l y se calentaron hasta 225°C durante 5 horas a una presión de 65 bar. Después del enfriamiento, se transfirió la suspensión a un matraz de 2 l y se destiló con una columna con camisa de vacío de 2,5 x 30 cm empacada con sillitas de montar de Berl de porcelana hasta 101°C para retirar el exceso de amoniaco. La suspensión se volvió neutra a un pH en el intervalo de desde 7 hasta 8 y se enfrió hasta temperatura ambiente. Se recuperó el ácido 11-aminoundecanoico precipitado mediante filtración y lavado con agua desionizada para proporcionar unas aguas madres. El producto en bruto de color marrón contenía aproximadamente el 20% de estearato de amonio.

Se disolvió el producto en bruto en una mezcla de 400 ml de ácido sulfúrico 1 M y 300 ml de tolueno a 85°C. Se

agitó vigorosamente la mezcla durante 60 minutos a 85°C y se transfirió a un embudo de separación para separar la fase acuosa. Se lavó la fase de tolueno superior de color oscuro con agua desionizada caliente y se combinó el lavado con la fase acuosa. Después de retirar por destilación el tolueno, se obtuvieron 14 g de ácido esteárico de color amarillo.

5

A la fase acuosa incolora se le añadió 1,0 g de carbono activado y se agitó a 80°C durante 45 minutos y se filtró la disolución para obtener una disolución incolora transparente. Se neutralizó la disolución con una disolución de hidróxido de amonio hasta un pH de 7,5 a aproximadamente 70°C para producir una suspensión cristalina. Después de enfriar hasta 25°C, se filtró la suspensión y se lavó el material sólido tres veces con agua desionizada. Después del secado, se obtuvieron 41,6 g de ácido 11-aminoundecanoico de color blanco.

10

A las aguas madres de aproximadamente 800 ml se les añadió una disolución de ácido sulfúrico hasta un pH de 3,0 para precipitar el ácido dodecanodioico, que se recuperó mediante filtración y lavado con agua, luego metanol. Después del secado, se obtuvieron 46,3 g de ácido dodecanodioico.

15

Se concentraron las aguas madres hasta 300 ml y se separó una fase oleosa para producir 24,5 g de ácido heptanoico. Luego, a la disolución se le añadieron 50 ml de hidróxido de amonio al 25% y se extrajo con 100 ml de tolueno tres veces. Se sometió la fase de tolueno a destilación fraccionada para dar 18,6 g de hexilamina.

20

Se combinaron las corrientes acuosas y se hirvieron para retirar el exceso de amoniaco. Luego, se añadieron 5 g de ácido sulfúrico a la disolución. Se concentró la disolución para precipitar el sulfato de amonio, que se retiró a partir de la disolución mediante filtración. A la disolución de aproximadamente 150 ml se le añadió una disolución de hidróxido de amonio hasta un pH de 7,5 para precipitar 0,6 g de ácido 11-aminoundecanoico después de la filtración, el lavado con agua desionizada y el secado.

25

## EJEMPLO 2

Este ejemplo se refiere a la producción y separación de ácido 11-aminoundecanoico, ácido dodecanodioico, hexilamina, ácido heptanoico y ácido esteárico a partir de su mezcla obtenida a partir de la hidrólisis de hidróxido de amonio de los derivados de amida mixta en etanol al 50%.

30

Se obtuvo una mezcla de los productos hidrolizando 150 g de los derivados de amida mixta preparados a partir de 12-cetoestearato de metilo según el documento WO2017/088218 con 1200 ml de hidróxido de amonio al 10% que contenía etanol al 50%.

35

Se suspendieron los ésteres metílicos de amida mixta en 1200 ml de hidróxido de amonio al 10% que contenía etanol al 50% en un autoclave de 2 l y se calentaron hasta 225°C durante 5 horas. Se transfirió la suspensión a un matraz de 2 l y se destiló con una columna con camisa de vacío de 2,5 x 30 cm empaquetada con sillas de montar de Berl de porcelana hasta 101°C para retirar el exceso de amoniaco y etanol. La suspensión se volvió neutra a un pH de 7-8 y se enfrió hasta temperatura ambiente.

40

A la suspensión se le añadieron 75 g de ácido sulfúrico y 800 ml de tolueno. Se agitó vigorosamente la mezcla durante 60 minutos a 85°C y se transfirió a un embudo de separación para separar una fase acuosa y una fase de tolueno rica en ácido dodecanodioico, ácido heptanoico y ácido esteárico.

45

Se concentró la fase de tolueno hasta 300 ml y se enfrió hasta 10°C para cristalizar el ácido dodecanodioico, que se separó mediante filtración. Después del secado, se obtuvieron 28,4 g de ácido dodecanodioico. Se destilaron las aguas madres para recuperar el tolueno y luego a vacío para producir 23,5 g de ácido heptanoico. Después de la destilación, el residuo contiene una mezcla de 14 g de ácido esteárico y 12 g de ácido dodecanodioico.

50

Se neutralizó la fase acuosa con una disolución al 25% de hidróxido de amonio hasta un pH de 7,5. Después de enfriar hasta 25°C, se retiró por filtración el sólido cristalino, se lavó tres veces con agua desionizada, se secó para producir 41,9 g de ácido 11-aminoundecanoico. Se recuperaron 1,2 g adicionales de ácido 11-aminoundecanoico a partir de las aguas madres siguiendo el mismo procedimiento tal como se describió en el ejemplo 1.

55

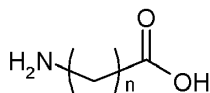
A las aguas madres se les añadieron 50 ml de hidróxido de amonio al 25% y se extrajeron tres veces con 200 ml de tolueno. Se sometió la fase de tolueno a destilación fraccionada para producir 21,8 g de hexilamina.

60

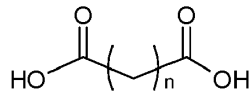
## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir aminoácido de cadena larga, ácido dibásico de cadena larga, alquilamina y ácido alcanoico de las siguientes estructuras:

5

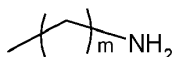


Aminoácido de cadena larga

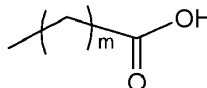


Ácido dibásico de cadena larga

10



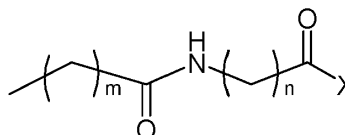
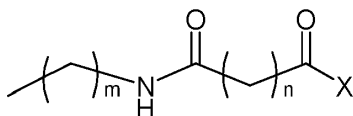
Alquilamina



Ácido alcanoico

15

a partir de una hidrólisis de amoniaco o hidróxido de amonio de derivados de amida mixta de las siguientes estructuras:



20

en las que m es un número entero de desde 0 hasta 10;

n es un número entero de desde 6 hasta 20;

X es OR o NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, en las que OR es OH, alcohol monohidroxilado Ci-Cs o alcohol polihidroxilado Ci-Cs, y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno independientemente hidrógeno o grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>;

25

comprendiendo el procedimiento:

30

(1) añadir los derivados de amida mixta a una disolución acuosa de hidróxido de amonio en presencia o ausencia de un disolvente o un catalizador;

(2) someter la disolución o suspensión de la etapa (1) a una reacción de hidrólisis;

35

(3) recuperar el exceso de amoniaco y disolvente en presencia de disolvente en la etapa (1) mediante evaporación para proporcionar una mezcla de aminoácido de cadena larga y sales de alquilamina o amonio del ácido dibásico de cadena larga y ácido alcanoico;

(4) cristalizar el aminoácido de cadena larga enfriando la mezcla de la etapa (3);

40

(5) separar el aminoácido de cadena larga por medio de separación sólido-líquido para proporcionar unas aguas madres que contienen las sales de amonio o alquilamina del ácido dibásico de cadena larga y ácido alcanoico;

(6) añadir un ácido a las aguas madres de la etapa (5) para precipitar el ácido dibásico de cadena larga y para formar el ácido alcanoico;

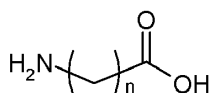
45

(7) separar el ácido dibásico de cadena larga por medio de separación sólido-líquido; y

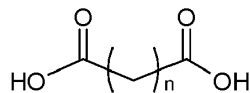
(8) recuperar el ácido alcanoico a partir de las aguas madres de la etapa (7).

50

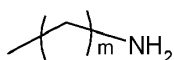
2. Procedimiento para producir aminoácido de cadena larga, ácido dibásico de cadena larga, alquilamina y ácido alcanoico de las siguientes estructuras:



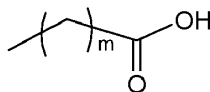
Aminoácido de cadena larga



Ácido dibásico de cadena larga

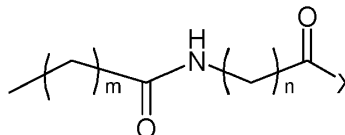
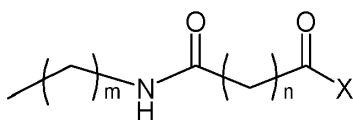


Alquilamina



Ácido alcanoico

5 a partir de una hidrólisis de amoniaco o hidróxido de amonio de derivados de amida mixta de las siguientes estructuras:



10 en las que m es un número entero de desde 0 hasta 10;

n es un número entero de desde 6 hasta 20;

15 X es OR o NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, en las que OR es OH, alcohol monohidroxilado Ci-Cs o alcohol polihidroxilado Ci-Cs, y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno independientemente hidrógeno o grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>;

comprendiendo el procedimiento:

20 (1) añadir los derivados de amida mixta a una disolución acuosa de hidróxido de amonio en presencia o ausencia de un disolvente o un catalizador;

(2) someter la disolución o suspensión de la etapa (1) a una reacción de hidrólisis;

25 (3) recuperar el exceso de amoniaco y disolvente en presencia de disolvente en la etapa (1) mediante evaporación para proporcionar una mezcla de aminoácido de cadena larga y sales de alquilamina o amonio del ácido dibásico de cadena larga y ácido alcanoico;

30 (4) añadir un ácido y un disolvente extractante a la mezcla de la etapa (3);

(5) separar la fase acuosa de la sal ácida del aminoácido de cadena larga y alquilamina y la fase extractante que contiene el ácido dibásico de cadena larga, ácido alcanoico, ácido graso e impurezas;

35 (6) cristalizar el ácido dibásico de cadena larga enfriando la fase extractante y separar el ácido dibásico de cadena larga por medio de separación sólido-líquido para proporcionar unas aguas madres;

(7) recuperar el ácido alcanoico a partir de las aguas madres de la etapa (6) mediante destilación;

40 (8) neutralizar la disolución acuosa de la etapa (5) con un agente básico hasta pH neutro para precipitar el aminoácido de cadena larga; y

(9) recuperar el aminoácido de cadena larga de la etapa (8) por medio de separación sólido-líquido.

45 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la reacción de hidrólisis se realiza a una temperatura de desde 100°C hasta 280°C.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la reacción de hidrólisis se realiza a una presión de desde autógena hasta 260 bar.

50 5. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, isopropanol, propanol, tetrahidrofurano, dioxano, terc-butanol, isobutanol, butanol, y una mezcla de dos o más de los mismos.

55 6. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en sales de álcali y amonio de hidróxido, bicarbonato, carbonato, bisulfito, sulfito, sulfato, nitrato, fosfato, y una mezcla de dos o más de los mismos.

7. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que un procedimiento para purificar el aminoácido de cadena larga comprende:

60

- (a) disolver el aminoácido de cadena larga en una disolución acuosa ácida en presencia de un disolvente extractante;
- 5 (b) separar la fase acuosa que contiene la sal ácida de aminoácido de cadena larga y la fase de disolvente extractante rica en ácido graso y materiales coloreados;
- (c) neutralizar la fase acuosa de la etapa (b) con un agente básico para precipitar el aminoácido de cadena larga; y
- 10 (d) recuperar el aminoácido de cadena larga por medio de separación sólido-líquido.
8. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido isetiónico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido xilenosulfónico, ácido sulfámico, ácido málico, ácido maleico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, y una mezcla de dos o más de los mismos.
- 15
9. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el disolvente extractante se selecciona del grupo que consiste en formiato de butilo, formiato de isobutilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo, acetato de propilo, acetato de isopropilo, acetato de etilo, propionato de etilo, acetato de octilo, benceno, tolueno, xileno, cumeno, anisol, dietil éter, diisopropil éter, dibutil éter, metil terc-butil éter, etil terc-butil éter, metiltetrahidrofurano, éter de petróleo, ciclohexano, dicloroetano, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, y trifluorometilbenceno, n-butanol, isobutanol, alcohol amílico, alcohol isoamílico, hexanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol, isooctanol, sec-octanol, butanona, pentanona, hexanona, ciclohexanona, metil isobutil cetona, y una mezcla de dos o más de los mismos.
- 20
10. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el agente básico se selecciona del grupo que consiste en amoniaco, sales de álcali y amonio de hidróxido, bicarbonato, carbonato, bisulfito, sulfito, carboxilato, y una mezcla de dos o más de los mismos.
- 25
11. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el aminoácido de cadena larga es ácido 9-aminononanoico, ácido 11-aminoundecanoico o ácido 13-aminotridecanoico.
- 30
12. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el ácido dibásico de cadena larga es ácido sebácico, ácido dodecanodioico o ácido brasílico.
- 35
13. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el ácido alcanico es ácido heptanoico o ácido pelargónico.
- 40
14. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la alquilamina es n-hexilamina o n-octilamina.

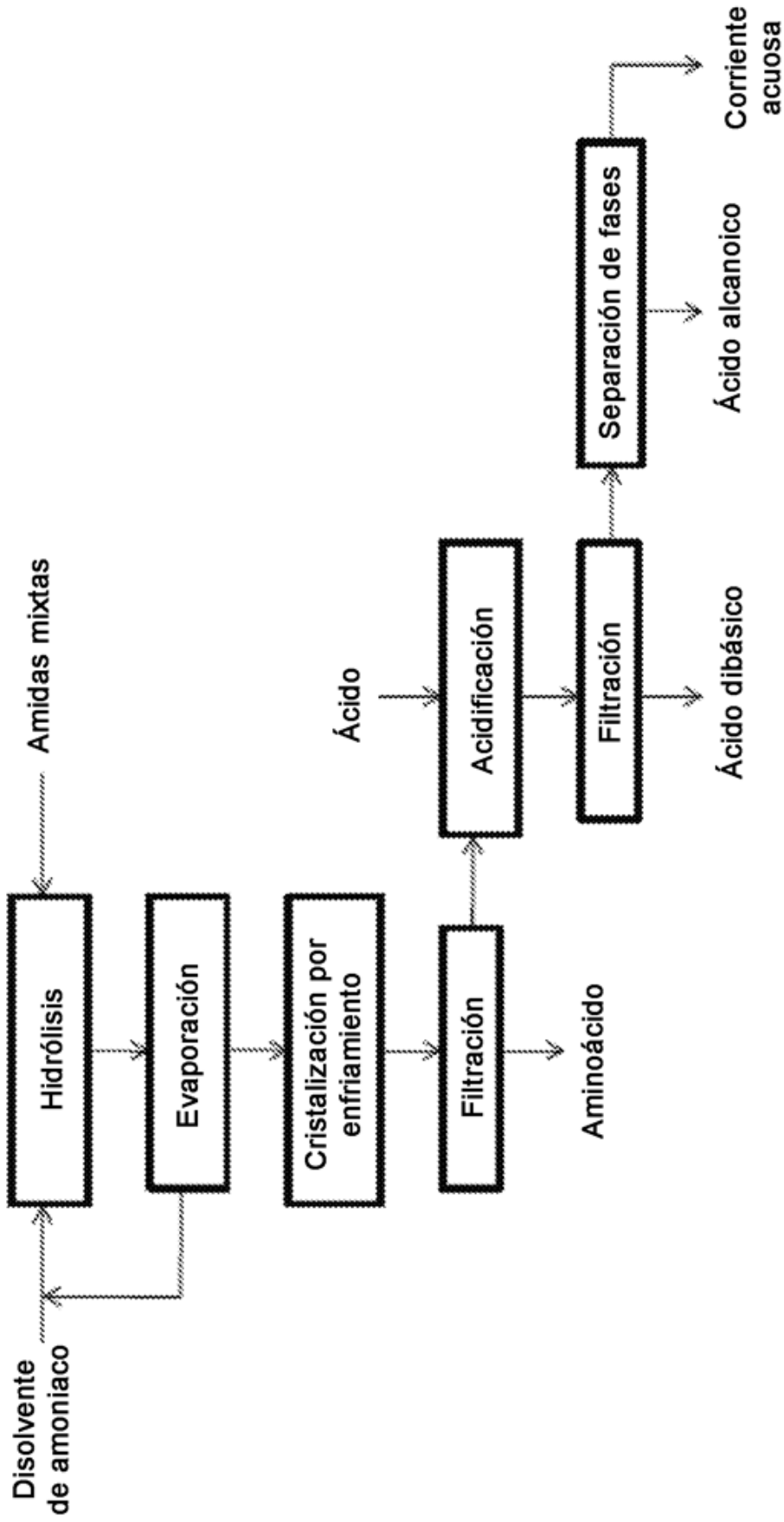


FIG. 1

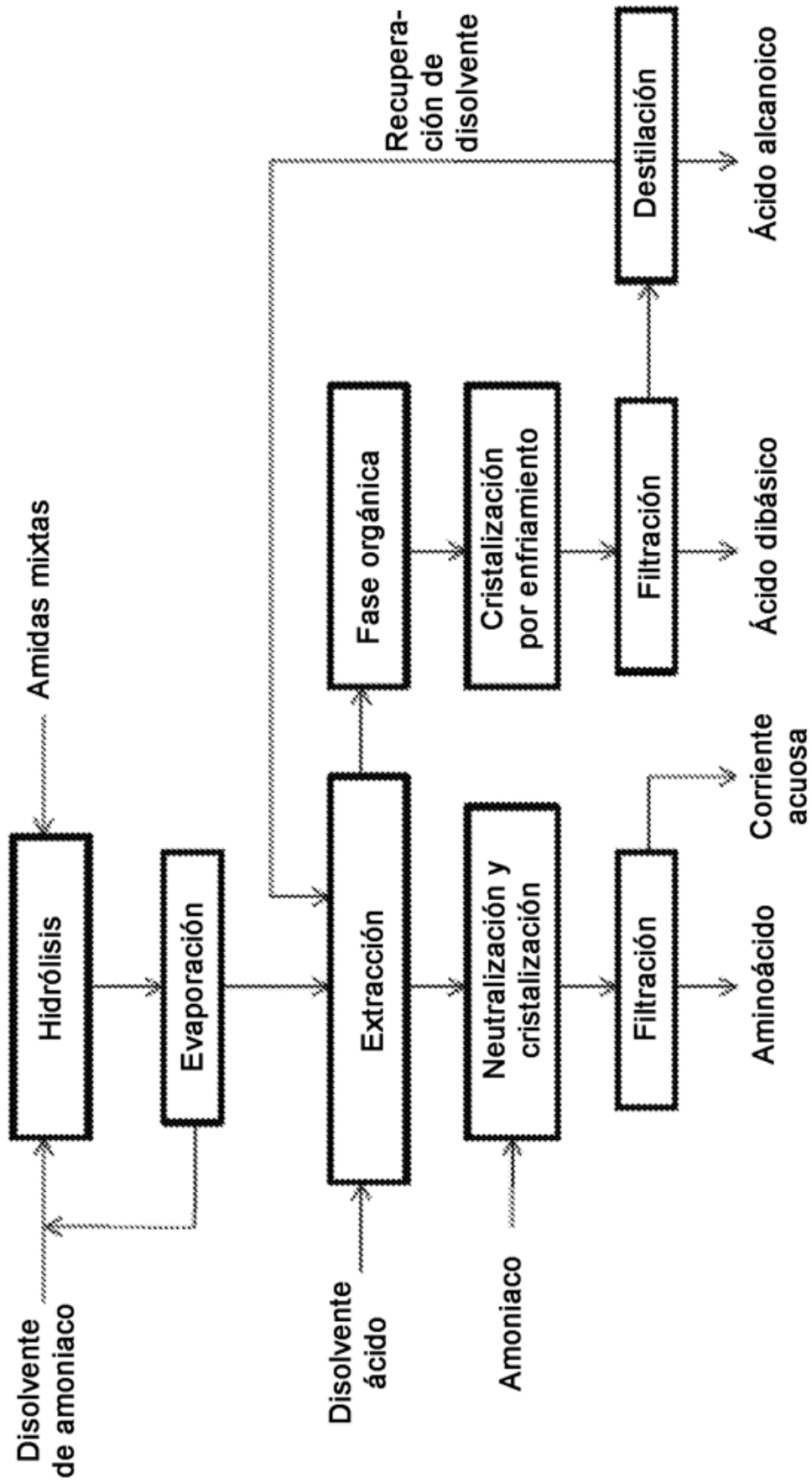


FIG. 2

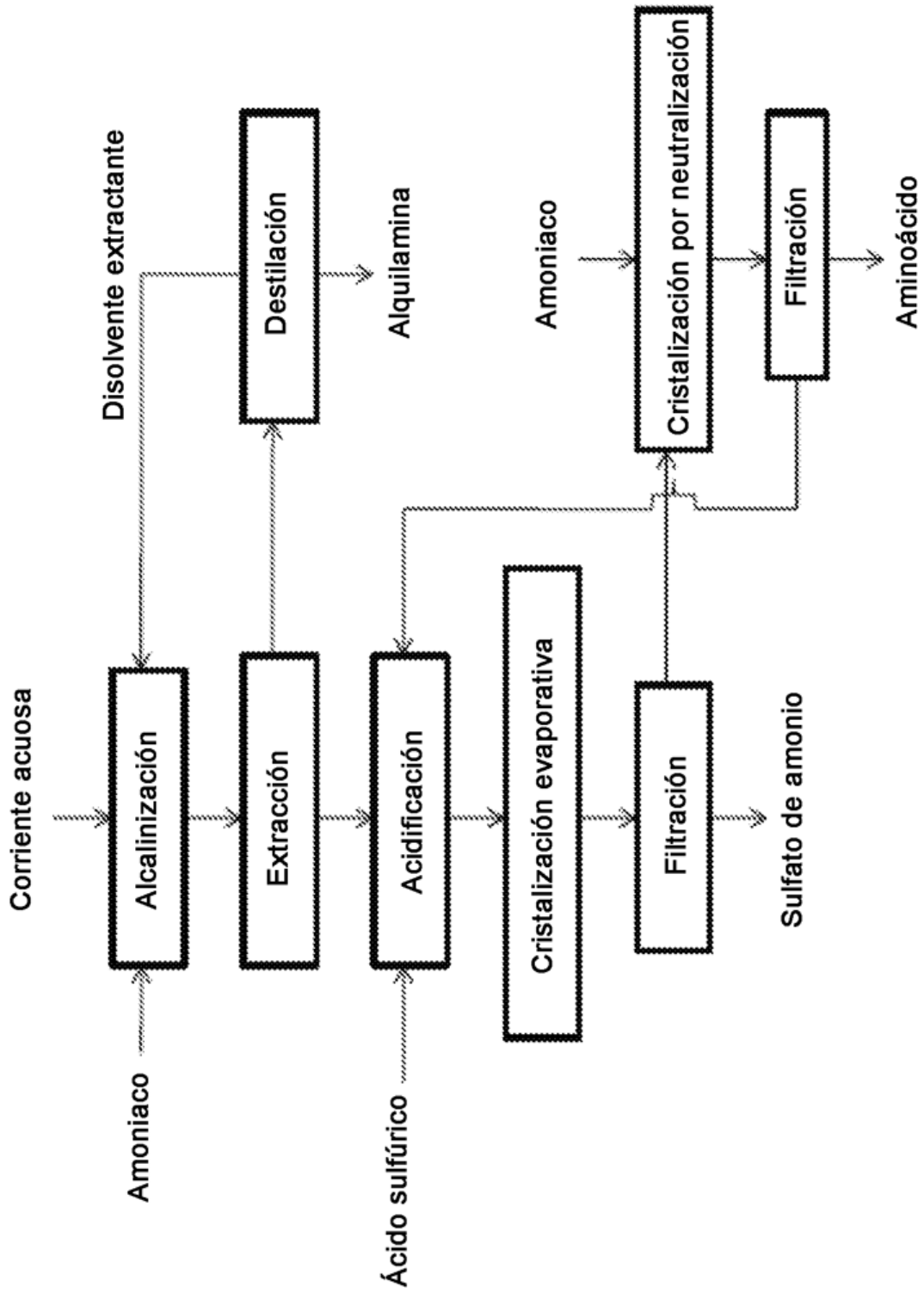


FIG. 3

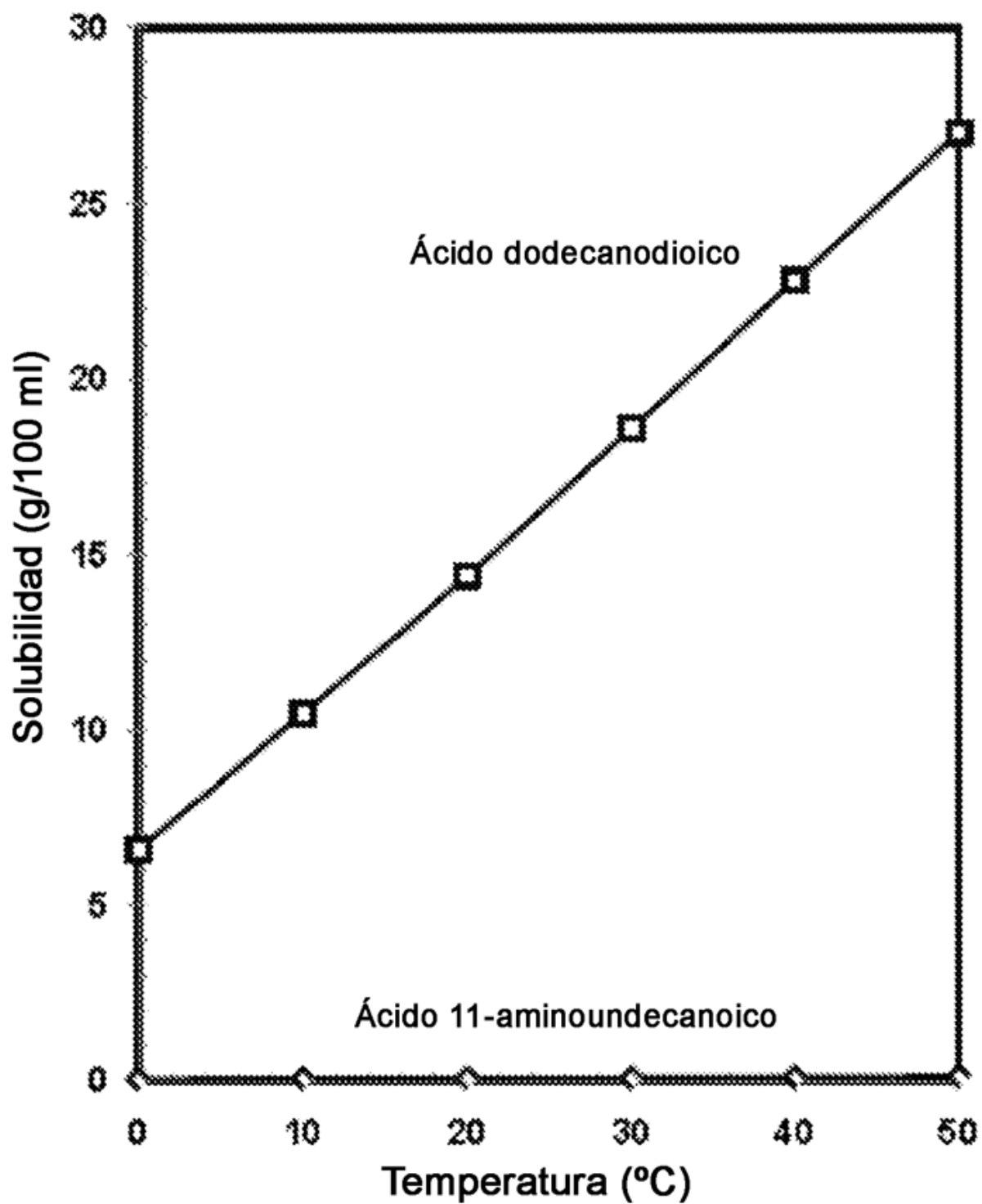


FIG. 4