



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 646**

51 Int. Cl.:
C11D 1/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06013998 .7**

96 Fecha de presentación : **06.07.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1876224**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.01.2008**

54 Título: **Composición suavizante líquida.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.06.2011

73 Titular/es: **CLARIANT (Brazil) S.A.**
Avenida Das Nações Unidas, 180001
04795-900 São Paulo SP, BR

72 Inventor/es: **Gallotti, Manlio;**
Nunes, George Italo Pitombeira;
Moraes, Patricia Ramos P. de;
Almeida, Natanael de;
Barge, Claudia, R.;
Kume, Gustavo R. y
Acacio, Denise Aparecida

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 360 646 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

Composición suavizante líquida

5 Esta invención se refiere a una composición suavizante líquida que contiene un esterquat de dimetildietanolamina.

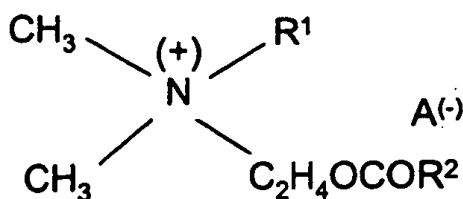
Los esterquats son comúnmente conocidos en el mercado por presentar problemas relacionados con la producción de suavizantes viscosos, que obligan al uso de espesantes para conseguir una elevada viscosidad del producto final. Viscosidades elevadas son especialmente importantes para algunos países, más frecuentemente en América Latina y Asia, en donde los consumidores siguen relacionando la buena cualidad de un producto a su viscosidad.

En la presente invención, se demuestra que es posible aumentar significativamente la viscosidad de suavizantes de tejidos basados en esterquats, reduciendo la temperatura del proceso, lo que permite una reducción rotunda o incluso la separación completa de espesantes de la formulación final. Se describe básicamente una nueva opción para trabajar con esterquats en la producción de suavizantes de tejidos, que consiste en una composición de esterquats muy concentrada dispersable en agua a temperaturas por debajo de 60°C.

Muchas patentes han reivindicado el uso de esterquats de dimetildietanolamina para formulaciones suavizantes de tejidos. La patente WO 01/42412 reivindica el uso de un compuesto suavizante que tiene una temperatura de transición menor que 30°C para proporcionar un confort bueno durante el uso. Esterquats de dimetildietanolamina insaturados presentan una temperatura de transición inferior a 30°C, pero, cuando se saturan, que son la composición preferida de la presente patente, presentan una temperatura de transición por encima de aquella. En la patente WO 01/34743 se citan esterquats de dimetildietanolamina entre los compuestos de amonio cuaternario preferidos. Sin embargo, también se reivindica el uso obligatorio de agentes quelantes de metales. La patente WO 99/27046 cita un esterquat de dimetildietanolamina en calidad de un posible compuesto catiónico para composiciones suavizantes de tejidos añadidas al aclarado, que incluyen composiciones líquidas translúcidas o transparentes, pero es obligatorio asociarlo con un agente tensioactivo de polioxialquilen-alquil-amida. En la solicitud de patente JP 10 251 972 se describe una composición de esterquat concentrada con agua y disolvente. Sin embargo, en esta patente también se describe el uso obligatorio de sales de metales alcalinos y alcalinotérreos que están incluidas en la presente invención en calidad de ingredientes opcionales.

Se ha encontrado ahora que algunos parámetros son importantes para optimizar la viscosidad final de la formulación suavizante. Como se puede observar en el ejemplo, el índice de acidez de la materia prima debe ser menor que 0,12 meq/g de material activo de esterquat, ya que de lo contrario la viscosidad de la formulación final suavizante será significativamente más baja.

La invención proporciona composiciones de esterquat líquidas que contienen menos de 50% en peso de un compuesto de esterquat de la fórmula



40 en donde R¹ es -C₂H₄OH o C₂H₄OCOR², R² es alquilo o alquenilo C₁₁-C₂₁ y A es un anión tal como sulfato, bromuro, yoduro y, preferiblemente, cloruro de metilo, preparándose dicho esterquat mediante esterificación de metildietanolamina con ácidos grasos y subsiguiente cuaternización, preferiblemente con cloruro de metilo, conteniendo los ácidos grasos al menos 50% en peso de ácido graso C₁₈ saturado, conteniendo el esterquat al menos 50% en moles de diesterquat y al menos 10% en moles de monoesterquat y teniendo un índice de acidez menor que 0,12 meq/g de material activo de esterquat, siendo el resto agua y un disolvente orgánico.

45 El grupo -COR² se deriva preferiblemente de ácidos grasos que se producen de forma natural tales como ácido caprónico, ácido caprílico, ácido caprínico, ácido láurico, ácido miristírico, ácido palmítico, ácido isoesteárico, ácido

esteárico, ácido oleico, ácido eluidínico, ácido araquínico, ácido behenénico y ácido erúxico. Ácidos preferidos que contienen el grupo $-\text{COR}^2$ son ácidos grasos de coco $\text{C}_{12}/\text{C}_{18}$, ácidos grasos de sebo, ácidos grasos de sebo total o parcialmente hidrogenados, ácido graso de palma, ácido graso de palma parcial o totalmente hidrogenado o ácido esteárico.

5 Estos esterquats se preparan por métodos conocidos per se, por ejemplo mediante esterificación de metil-dietanolamina con un ácido graso de la fórmula R^2COOH y subsiguiente cuaternización con preferiblemente cloruro de metilo o sulfato de dimetilo o cualquier otro agente de cuaternización que introduce un grupo metilo. Los ácidos grasos utilizados deben ser del tipo que contenga al menos 50% en peso de un ácido graso C_{18} saturado. Preferiblemente, el ácido graso se deriva de ácido graso vegetal y/o animal, y contiene al menos 50% en peso de ácido C_{18} graso saturado, más preferiblemente de 52 a 90% en peso de ácido graso C_{18} saturado, e incluso más preferiblemente de 55 a 85% en peso de ácido graso saturado. La relación molar en la esterificación entre metil-dietanolamina y ácido graso debe de ser tal que se mantenga la relación de al menos 50% en moles de diesterquat y al menos 10% en moles de monoesterquat.

15 Con el fin de disminuir la temperatura del proceso y, por consiguiente, aumentar la viscosidad de la formulación final de suavizante, se puede preparar una pre-mezcla concentrada del esterquat de dimetildietanolamina con agua y disolvente. La temperatura de fusión de la premezcla del esterquat de dimetildietanolamina debería ser entre aproximadamente 25 y 65°C, lo más preferiblemente entre aproximadamente 30 y 60°C. También, la diferencia en temperatura entre la premezcla de esterquat fundida y el vehículo líquido, preferiblemente agua, debería ser de hasta 15°C, más preferiblemente de hasta 12°C, incluso más preferiblemente de hasta 10°C.

20 Debido a la presencia de disolventes orgánicos en el proceso de esterificación y también en la premezcla del esterquat de dimetildietanolamina, la composición suavizante líquida según se reivindica en esta memoria contiene una pequeña cantidad de disolventes de este tipo.

25 En principio, disolventes orgánicos adecuados en el esterquat final son cualesquiera alcoholes monohídricos o polihídricos. Se da preferencia a utilizar alcoholes que tengan de 1 a 4 átomos de carbono tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol de cadena lineal y ramificada, glicerol y mezclas de dichos alcoholes. Otros disolventes preferidos son polietilenglicoles con una masa molecular relativa inferior a 2000. La composición reivindicada puede contener estos disolventes orgánicos en una cantidad de 0,13 a 18% en peso de la composición total.

30 Dependiendo del uso pretendido, las composiciones de acuerdo con la invención comprenden, además de los compuestos mencionados, aditivos y agentes auxiliares que son habituales y específicos en cada caso tales como, por ejemplo, estabilizantes, perfumes, colorantes, hidrótopos, agentes antiespumantes, agentes poliméricos u otros agentes espesantes, opacificantes, conservantes, agentes anticorrosión y modificadores del pH.

35 Con el fin de hacer más fácil la preparación de la invención descrita, se puede preparar una premezcla concentrada que contiene la misma relación molar y/o en masa entre los esterquats y los aditivos, con el fin de ser diluida hasta 45 veces. Se pueden añadir otros ingredientes tales como disolvente, agua y cualesquiera otros ingredientes que pudieran formar parte de la formulación final.

40 Estabilizantes y/u otros aditivos pueden seleccionarse del grupo de compuestos orgánicos y/o inorgánicos específicos, preferiblemente electrolitos y/o derivados de aminas cortas. Un problema de la composición acuosa que contiene estos esterquats es que éstos no son estables a lo largo de un almacenamiento prolongado, ya que sufren una hidrólisis. Se ha encontrado que, aparte de sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, existen también otras sales de metales capaces de evitar la hidrólisis de esterquats.

45 Con el fin de reforzar la estabilidad de las composiciones de esterquats acuosas, se puede añadir una sal tal como una sal de metal alcalino o alcalinotérreo. Sin embargo, sales preferidas son sales de metales de transición, más preferiblemente sales de zinc y aluminio tales como ZnSO_4 , ZnCl_2 , AlCl_3 o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Estas sales pueden estar presentes en una cantidad preferiblemente de 0,002 a 10,0, preferiblemente de 0,03 a 5,0, e incluso más preferiblemente de 0,04 a 3,0% en peso.

50 Las composiciones de acuerdo con la presente invención se pueden preparar mezclando las sales citadas con el

esterquat de dimetildietanolamina descrito en esta invención en las formulaciones finales de suavizante. La sal se puede añadir en cualquier instante durante el proceso de preparación de suavizantes y ya sea en forma sólida o en forma de una disolución acuosa. Se recomienda calentamiento y agitación para preparar las composiciones reivindicadas.

5 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden tener la presencia de sales de metales de tierras raras, sales de metales de ácidos grasos, complejos de ftalocianina y metales, sales de metales de ftalocianina o agentes quelantes.

10 Otra opción de estabilizantes son aminas cortas, que se pueden seleccionar del grupo de aminas que contienen al menos un grupo hidroxietilo.

15 Espesantes preferidos que se pueden añadir, si es necesario, son alcoholes grasos, aceite de ricino hidrogenado, sales de ácidos grasos de cadena larga que se utilizan preferiblemente en cantidades de 0 a 15% en peso y, en particular, en cantidades de 0,2 a 14% en peso, en particular puede ser goma xantano, guar-guar, agar-agar, alginatos y tilosas, carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa, y también monoésteres y diésteres de polietilenglicol con ácidos grasos de un peso molecular relativamente alto, poliacrilatos, poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona, y también electrolitos. También se puede seleccionar del grupo de polímeros orgánicos sintéticos y/o naturales tales como poliglucopiranosas modificadas y/o celulosas modificadas.

20 Las composiciones de acuerdo con la presente invención se pueden preparar calentando el agua hasta la temperatura necesaria y después añadiendo la premezcla de esterquat de fusión, agitando hasta que se obtenga un suavizante homogéneo de tejidos.

25 Un ejemplo del proceso para obtener una formulación suavizante de tejidos estable, homogénea y viscosa basada en esterquat de metildietanolamina según se describe en la reivindicación 1 de la presente invención es:

- I. Calentar agua hasta 45°C
- II. Añadir la pre-dispersión de esterquat de dimetildietanolamina a 50°C
- III. Enfriar bajo agitación con aproximadamente 150 rpm durante 30 minutos
- 30 IV. Enfriar rápidamente con agitación durante 15 minutos

La formulación suavizante de tejidos preparada de acuerdo con el proceso y con el esterquat de dimetildietanolamina descrito en esta invención muestra buenos resultados de viscosidad, especialmente para niveles de materiales activos (ma) bajos tal como se muestra en las Tablas I y II. Además de ello, la Tabla I demuestra el efecto importante que tiene el contenido de índice de acidez sobre la viscosidad de la formulación suavizante de tejidos. El índice de acidez, además del contenido en C18 saturado y de la distribución del éster son importantes parámetros descritos en esta invención. En la Tabla II se muestra una comparación con otros agentes activos suavizantes bien conocidos tales como DSDMAC y esterquats de trietanolamina. Para este último, se utilizó una predispersión de esterquat de trietanolamina según se describe en la patente EP 1 584 674. Esta predispersión, al igual que la preparada para el esterquat de cloruro de dimetildietanolamónio descrito en esta patente, se utiliza para disminuir la temperatura del proceso con el fin de aumentar los resultados de viscosidad.

Los resultados demuestran que con el esterquat de dimetildietanolamina descrito en esta invención se obtiene una formulación suavizante viscosa, incluso para suavizantes de tejidos que contienen 2% ma, y los resultados de viscosidad de los suavizantes de tejidos son claramente mejores que los suavizantes de tejidos preparados a través de los otros dos agentes activos de suavizante citados. Es importante hacer notar que para que una formulación suavizante basada en un esterquat de trietanolamina comercialmente disponible logre los mismos niveles de viscosidad de la formulación suavizante de tejidos basada en el esterquat de dimetildietanolamina descrito en esta patente, sería necesaria una gran cantidad de espesante. Esto es, de hecho, una característica de los esterquats de trietanolamina comercialmente disponibles, que son los bajos valores de viscosidad de suavizantes de tejidos cuando se trabaja con un contenido en material activo bajo, incluso utilizando su predispersión

Tabla I

| | Esterquat de dimetildietanolamina 1 | Esterquat de dimetildietanolamina 2 | Esterquat de dimetildietanolamina 3 |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Contenido en C18 saturado (%) | > 50% | > 50% | > 50% |
| Índice de acidez (meq/g de producto final) | 0,132 | 0,031 | 0,031 |
| Contenido en diéster (% en moles) | > 50% | > 50% | > 50% |
| Contenido en monoéster (% en moles) | > 10% | > 10% | > 10% |
| Viscosidad de suavizante de tejidos con 2% en ma (mPas) | 20 | 1275 | 1730 |
| Viscosidad de suavizante de tejidos con 4% en ma (mPas) | 550 | 2790 | 2735 |

5

Tabla II

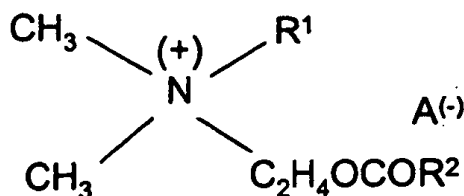
| | Esterquat de dimetildietanolamina 2 | Cloruro de di-estearil-dimetilamonio DSDMAC | Esterquat de trietanolamina |
|---|-------------------------------------|---|-----------------------------|
| Viscosidad de suavizante de tejidos con 2% en ma (mPas) | 1275 | 35 | 20 |
| Viscosidad de suavizante de tejidos con 4% en ma (mPas) | 2790 | 2165 | 210 |

10

REIVINDICACIONES

1.- Una formulación suavizante estable, homogénea y viscosa que contiene menos de 50% en peso de un compuesto de esterquat de la fórmula

5



en donde R^1 es $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ o $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOR}^2$, R^2 es alquilo o alqueno $\text{C}_{11}-\text{C}_{21}$ y A es un anión tal como sulfato, bromuro, yoduro y, preferiblemente, cloruro de metilo, preparándose dicho esterquat mediante esterificación de metildietanolamina con ácidos grasos y subsiguiente cuaternización, preferiblemente con cloruro de metilo, conteniendo los ácidos grasos al menos 50% en peso de ácido graso C_{18} saturado, que comprende un producto final que contiene al menos 50% en moles de diesterquat y al menos 10% en moles de monoesterquat y teniendo un índice de acidez menor que 0,12 meq/g de material activo de esterquat, siendo el resto agua y un disolvente orgánico.

10

15

2.- Una composición según la reivindicación 1, en donde el grupo $-\text{OCOR}^2$ se deriva de una mezcla de ácidos grasos que contiene 52 a 90% en peso de un ácido graso C_{18} saturado.

20

3.- Una composición según la reivindicación 1, en donde el grupo $-\text{OCOR}^2$ se deriva de una mezcla de ácidos grasos que contiene 55 a 85% en peso de un ácido graso C_{18} saturado.

25

4.- Una composición según la reivindicación 1, en donde el grupo $-\text{OCOR}^2$ se deriva preferiblemente de un ácido graso totalmente hidrogenado, en donde la cantidad de ácido graso C_{18} saturado se define según se describe en la reivindicaciones 2 y 3.

25

5.- Una formulación suavizante, líquida, estable y viscosa según se describe en la reivindicación 1, que contiene el agente activo suavizante, el esterquat de dimetildietanolamina descrito en la reivindicación 1, preferiblemente en una concentración de 1 a 20% de material activo y, opcionalmente, ingredientes adicionales con el fin de reforzar la estabilidad, viscosidad y dispersabilidad, tales como estabilizantes, electrolitos, espesantes, agentes dispersantes y modificadores del pH.

30

6.- Una formulación suavizante, líquida, estable y viscosa según la reivindicación 5, en donde los estabilizantes se pueden seleccionar del grupo de compuestos inorgánicos y/u orgánicos tales como sales de metales de transición solubles y derivados de aminas cortas preferiblemente las sales de metales son sales de zinc y aluminio tales como ZnCl_2 , AlCl_3 , ZnSO_4 o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y, preferiblemente, derivados de aminas cortas son el grupo de aminas que contienen al menos un grupo hidroxietilo.

35

7.- Una formulación suavizante, líquida, estable y viscosa según la reivindicación 5, en donde el espesante se selecciona del grupo de polímeros orgánicos sintéticos y/o naturales tales como poliglucopiranosas modificadas y/o celulosas modificadas.

40

8.- Una formulación suavizante, líquida, estable y viscosa según la reivindicación 5, en donde los modificadores del pH son cualesquiera ácidos orgánicos o inorgánicos.

45

9.- Un procedimiento para preparar una composición suavizante de tejidos líquida según se describe en la reivindicación 1, que comprende la etapa de preparar una premezcla del esterquat de dimetildietanolamina con el fin de disminuir la temperatura del proceso y obtener una formulación suavizante estable, homogénea y viscosa.

10.- El procedimiento de la reivindicación 9, en el que la temperatura de fusión de la premezcla es de 25 a 65°C, lo más preferiblemente de 30 a 60°C.

11.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la diferencia de temperatura entre la premezcla fundida y el vehículo líquido, preferiblemente agua, es de hasta 15°C, más preferiblemente de hasta 12°C, incluso más preferiblemente de hasta 10°C.