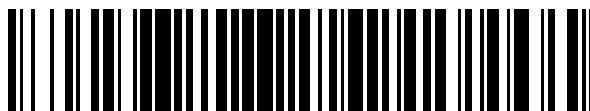


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 263**

51 Int. Cl.:
C07C 211/63 (2006.01)
C07C 213/04 (2006.01)
C07C 213/08 (2006.01)
C11D 1/835 (2006.01)
C07C 217/50 (2006.01)
C11D 1/62 (2006.01)
C11D 3/43 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02027119 .3**
96 Fecha de presentación: **04.12.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1426354**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2004**

54 Título: **Procedimiento para preparar una composición de amonio cuaternario**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.11.2012

73 Titular/es:
CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
CITCO BUILDING WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG

72 Inventor/es:
GALLOTTI, MANLIO;
DE MORAES, PATRICIA, RAMOS, PEREIRA y
CAVALCANTE, CASSIO, QUEIROZ

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 391 263 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 preparar una composición de amonio cuaternario.

- 5 El uso de compuestos de amonio cuaternario en formulaciones de detergente se ha usado extensamente ya que mejora las propiedades físicas y químicas de la mezcla.

10 Uno de los compuestos de amonio cuaternario más usados son los Compuestos de Amonio Cuaternario Hidroxietílicos. Se podían clasificar como un tensioactivo catiónico típico cuya solubilidad o características hidrófilas mejoran por la presencia de un grupo hidroxilo en su estructura. Esta característica hace posible su uso en formulación aniónica típica en que es estable y muestra beneficios particulares de acción sinérgica en la eliminación de manchas difíciles como las de aceite y grasa de géneros u otras superficies, también después de envejecimiento.

15 También presenta efecto sinérgico cuando se incorpora con tensioactivos aniónicos, anfóteros y/o no iónicos.

Los Compuestos de Amonio Cuaternario Hidroxietílicos son reforzadores de la detergencia para uso en todos los polvos y líquido detergentes de lavandería para lavado de ropa en el área doméstica, industrial e institucional.

20 El uso de estos compuestos en formulaciones HDP mejora la eliminación de suciedad grasa y suciedad de arcilla, la inhibición de agrisamiento, la eficacia de enzimas y los efectos blanqueantes. Además de eso, reduce la interferencia del sistema tensioactivo sobre la acción del inhibidor de transferencia de colorantes y agentes de fijación de colorantes.

25 Todos estos beneficios se describen en la patente de EE.UU. 5.415.812, las patentes internacionales WO 97/45513, WO 97/43367, WO 97/42292, WO 97/44419, WO 97/12018, WO 98/13448, WO 98/13449, WO 98/13451, WO 98/13452, WO 98/13453, WO 98/17751, WO 98/17754, WO 98/17755, WO 98/17758, WO 98/17759, WO 98/17766, WO 98/17767, WO 98/17768, WO 98/17769, WO 98/20092, WO 98/35004.

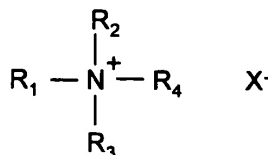
30 Los Compuestos de Amonio Cuaternario Hidroxietílicos también proporcionan una mejora sinérgica sensible en las propiedades físicas y químicas de formulaciones líquidas de servicio ligero, como se describe en la patente internacional WO 0188073. En Limpiadores de Superficies Duras los Compuestos de Amonio Cuaternario Hidroxietílicos aumentan la detergencia cuando están en presencia de tensioactivos aniónicos y en Limpiadores Desinfectantes presentan todos los beneficios cuando se compara con limpiadores aniónicos pero con un efecto antibacteriano especial, como se describe en la patente internacional WO 0194511.

35 La tecnología actual disponible para producir esta clase de tensioactivo se basa en la síntesis en medio acuoso, ya que el contenido de principio activo es una sal y así es muy soluble en agua. Por lo tanto, se ha comercializado en disolución acuosa. Sin embargo, hoy en día el mercado de los detergentes tiende a usar materias primas tan concentradas como sea posible, lo que significa con la cantidad de agua lo más baja posible. En la mayoría de los casos el agua se tiene que retirar de la formulación final. Así, es una gran ventaja para el cliente comprar el compuesto catiónico obtenido en un medio que es parte del producto final y no requiere que se elimine. Además de eso, usar detergentes con altas concentraciones de sustancias deterativas minimiza los costes de transporte, almacenamiento y envasado. También mejora la manipulación para el cliente.

45 De esta manera los detergentes que tienen grandes cantidades de agua constituyen una dificultad para las industrias de los detergentes debido a que disminuye el contenido de las sustancias activas.

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de amonio cuaternario que consiste esencialmente en:

- 50 a) un compuesto catiónico con fórmula general:

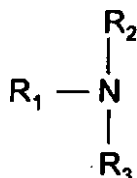


55 en la que R₁ es alquilo C₈-C₂₂, alquenilo C₈-C₂₂, [alquil C₈-C₂₂]amidopropilo, [alquenil C₈-C₂₂]amidopropilo, [alquil/alquenil C₈-C₂₂](poli)alcoxiálquilo, [alcanoil C₈-C₂₂]etilo o [alquenoil C₈-C₂₂]etilo, R₂ y R₃ son: alquilo C₁-C₂₂, alquenilo C₂-C₂₂ o un grupo de la fórmula -A-(OA)_n-OH, R₄ es un grupo de la fórmula -A-(OA)_n-OH, A es -C₂H₄- y/o -C₃H₆-, n es un número de 0 a 20 y X es un anión,

b) agua y

5 c) un disolvente no iónico de la fórmula general $R-O-(AO)_nH$, donde R es alquilo o alqueniilo que contienen 8 a 22 átomos de carbono, A es C_2H_4 y/o C_3H_6 y n es un número de 0 a 20, nonilfenol o nonilfenol etoxilado con la fórmula general $C_9H_{19}\text{-fenil-O-(AO)}_nH$, donde A y n son como se definió anteriormente o una mezcla de los compuestos anteriores,

10 composición que se caracteriza porque contiene menos de 20% en peso de agua, procedimiento que consiste en hacer reaccionar una amina de la fórmula:



en la que R_1 , R_2 y R_3 son como se definió anteriormente

15 con un haloácido inorgánico en presencia del disolvente no iónico como se definió anteriormente y haciendo reaccionar después la sal de amonio así obtenida con óxido de etileno y/u óxido de propileno.

20 La composición de amonio cuaternario presenta 5 a 60% de un componente catiónico activo a) menos de 20% de agua y 40 a 95% de uno o más del disolvente no iónico. El compuesto se caracteriza también porque tiene menos de 5% de subproductos (sin amina más clorhidrato de amina). La adición de algunos aditivos para mejorar las características del producto también es posible.

Las composiciones como se describe en la presente memoria se preparan de la siguiente manera.

25 La amina de la fórmula $R_1R_2R_3N$ se trata con un haloácido inorgánico tal como por ejemplo ácido clorhídrico. Esta reacción se hace en presencia del disolvente no iónico como se definió anteriormente. La reacción normalmente se completa después de 0,5 a 2 horas a una temperatura de 20 a 100°C. En una segunda etapa, la sal de amonio obtenida en la primera etapa se hace reaccionar con óxido de etileno y/u óxido de propileno a 40 a 100°C.

30 Normalmente esta etapa lleva 3-8 horas, dependiendo de la cantidad de material de partida y el equipo donde se realiza la reacción. Es importante enfatizar que el componente o componente usado como medio de reacción debe ser inerte, lo que significa que no pueden reaccionar con óxido de etileno u óxido de propileno en estas condiciones.

35 Como tensioactivos catiónicos se pueden usar los siguientes, alquildimetil hidroxietilamonio, alquil dimetil(poli)alcoxialquilamonio, dialquil metil(poli)alcoxialquilamonio, alquil di(poli)alcoxialquilmetilamonio, dialquil di(poli)alcoxiamonio, alquil tri(poli)alcoxiamonio, alquilamidopropil dimetil(poli)alcoxialquilamonio. En vez de alquilo estos compuestos de amonio también pueden tener grupos alqueniilo o mezclas de los mismos. El alquilo así como los grupos alqueniilo pueden contener 8 a 22 átomos de carbono. Pueden ser lineales o ramificados. (Poli)alcoxialquilo significa un grupo de la fórmula $-A-(OA)_n-OH$ en la que A es grupo etileno o propileno o una mezcla de ambos y n es un número de desde 0 a 20. Preferiblemente, n es cero y A es etileno que significa que se prefieren los compuestos que contienen un grupo hidroxietilo. Los compuestos de amonio más preferidos son compuestos de [alquil o alqueniil C_8-C_{22}] dimetilhidroxietilamonio. Todos los compuestos de amonio mencionados podían contener cualquier clase de anión; los preferidos son: cloruro, bromuro, acetato, lactato, sulfato o metosulfato.

45 Como disolvente se pueden usar los siguientes, un alcohol o un alcohol etoxilado con la fórmula general $R-O-(AO)_nH$, donde R es grupo alquilo o alqueniilo que contiene 8 a 22 átomos de carbono, A es C_2H_4 y/o C_3H_6 y n es un número de 0 a 20, nonilfenol o nonilfenol etoxilado con la fórmula general $C_9H_{19}\phi-O-(AO)_nH$, donde A es C_2H_4 y/o C_3H_6 y n es un número de 0 a 20 o una mezcla de los compuestos anteriores.

50 Ejemplo 1:

55 Se cargaron en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 3 litros, provisto de agitador, termómetro, refrigerante de reflujo y embudo de goteo, 1.460 g de alcohol $C_{12}/C_{14}/C_{16}$ poliglicol 7 EO y 324 g de dimetilalquil ($C_{12}/C_{14}/C_{16}$) amina. Se añadieron con agitación 150 g de ácido clorhídrico al 34% en quince minutos. Debido a la exotermicidad la temperatura alcanza 70°C. Durante la adición la temperatura se mantuvo entre 60-70°C. Se dejó el sistema con agitación y a 70-75°C durante dos horas más. Se obtuvieron aproximadamente 1.930 g de un producto intermedio con las siguientes características:

ES 2 391 263 T3

Aspecto (25°C): Líquido amarillo ligeramente claro

Amina libre: 0,19%

5

Clorhidrato de Amina: 19,0%

Agua (KF): 5,4%

10

Se cargaron en un reactor de alta presión de 2 litros, provisto de agitador, termómetro, alimentación de nitrógeno y embudo de goteo presurizado, 969 g del compuesto intermedio (Clorhidrato de Amina). El sistema estuvo en modo inerte y después se calentó a 65-70°C. Después se añadieron 36,7 g (0,75 moles) de óxido de etileno en 4 horas, manteniendo la temperatura a 75-80°C y la presión entre 0,5-10⁵ PA (0,5 Bar) y 3-10⁵ PA (3,0 Bar). Se mantuvo el sistema durante 1 hora más agitando a 75-80°C. Se obtuvieron aproximadamente 1.005 g de producto final con las siguientes características:

15

Aspecto (25°C): Líquido amarillo ligeramente claro

Amina libre + clorhidrato de amina: 0,54%

20

Contenido en principio activo: 19,5%

Agua (KF): 4,9%

25

Para disminuir incluso más la cantidad de agua se destiló el producto a vacío y a 70-80°C durante 3 horas y se obtuvo un producto con las siguientes características:

Aspecto (25°C): Líquido amarillo ligeramente claro

30

Amina libre + clorhidrato de amina: 0,55%

Contenido en principio activo: 19,8%

Agua (KF): 1,7%

35

Resumiendo con este procedimiento se obtuvieron tres productos finales posibles diferentes:

| Características | Ejemplo 1.1 | Ejemplo 1.2 | Ejemplo 1.3 |
|--|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| Aspecto (25°C) | Líquido amarillo ligeramente claro | Líquido amarillo ligeramente claro | Líquido blanco turbio |
| Amina libre + Clorhidrato de Amina (%) | 0,19 | 0,55 | 0,60 |
| Contenido Catiónico (%) | 19,5 | 19,8 | 20,3 |
| Agua (KF) (%) | 5,4 | 1,7 | 0,46 |

Ejemplo 2:

40

Se cargaron en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 3 litros, provisto de agitador, termómetro, refrigerante de reflujo y embudo de goteo, 1.650 g de alcohol C₁₂/C₁₄/C₁₆ poliglicol 7 EO y 905 g de dimetil alquil (C₁₂/C₁₄/C₁₆) amina. Se añadieron con agitación 419 g de ácido clorhídrico al 34% en quince minutos. Debido a la exotermicidad la temperatura alcanza 70°C. Durante la adición la temperatura se mantuvo entre 60-70°C. Se dejó el sistema con

45

agitación y a 70-75°C durante dos horas más. Se obtuvieron aproximadamente 2.974 g de un producto intermedio con las siguientes características:

Aspecto (25°C): Líquido ligeramente turbio y amarillo con muestra de separación de fases después de unos días.

Amina libre: 0,13%

5

Clorhidrato de Amina: 34,6%

Agua: 10,8%

10 Se cargaron en un reactor de alta presión de 2 litros provisto de agitador, termómetro, alimentación de nitrógeno y embudo de goteo presurizado, 1.120 g del compuesto intermedio (Clorhidrato de Amina). El sistema estuvo en modo inerte y después se calentó a 65-70°C. Después se añadieron 73,7 g (1,68 moles) de óxido de etileno en 4 horas, manteniendo la temperatura a

15 Aspecto (25°C): Líquido ligeramente turbio y amarillo con muestra de separación de fases después de unos días.

Amina libre: 0,13%

20

Clorhidrato de Amina: 34,6%

Agua: 10,8%

25 Se cargaron en un reactor de alta presión de 2 litros, provisto de agitador, termómetro, alimentación de nitrógeno y embudo de goteo presurizado, 1.120 g del compuesto intermedio (Clorhidrato de Amina). El sistema estuvo en modo inerte y después se calentó a 65-70°C. Después se añadieron 73,7 g (1,68 moles) de óxido de etileno en 4 horas, manteniendo la temperatura a 75-80°C y la presión entre 0,5-10⁵ PA (0,5 Bar) y 3-10⁵ PA (3,0 Bar). Se mantuvo el sistema durante 1 hora más agitando a 75-80°C. Se obtuvieron aproximadamente 1.005 g de producto final con las siguientes características:

30 Aspecto (25°C): Líquido ligeramente turbio y amarillo que muestra separación de fases después de unos días. El producto se puede homogeneizar fácilmente por agitación a una temperatura entre 25 y 50°C.

Amina libre + clorhidrato de amina: 0,42%

35 Contenido en principio activo: 37,2%

Agua (KF): 9,6%

40 Para disminuir incluso más la cantidad de agua se destiló el producto a vacío y a 70-80°C durante 3 horas y se obtuvo un producto con las siguientes características:

Aspecto (25°C): Líquido ligeramente turbio y amarillo que muestra separación de fases después de unos días. El producto se puede homogeneizar fácilmente por agitación a una temperatura entre 25 y 50°C.

45 Amina libre + clorhidrato de amina: 0,4%

Contenido en principio activo: 39,7%

Agua (KF): 4,6%

50

Ejemplo 3:

55 Se cargaron en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 3 litros, provisto de agitador, termómetro, refrigerante de reflujo y embudo de goteo, 1.320 g de alcohol C₁₂/C₁₄/C₁₆ poliglicol 7 EO y 456 g de dimetil alquil (C₁₂/C₁₄/C₁₆) amina. Se añadieron con agitación 211 g de ácido clorhídrico al 34% en quince minutos. Debido a la exotermicidad la temperatura alcanza 70°C. Durante la adición la temperatura se mantuvo entre 60-70°C. Se dejó el sistema con agitación y a 70-75°C durante dos horas más. Se obtuvieron aproximadamente 1.930 g de un producto intermedio con las siguientes características:

ES 2 391 263 T3

Aspecto (25°C): Líquido ligeramente turbio y amarillo con muestra de separación de fases después de unos días.

Amina libre: 0,10%

5

Clorhidrato de Amina: 26,4%

Agua: 8,6%

10 Se cargaron en un reactor de alta presión de 2 litros, provisto de agitador, termómetro, alimentación de nitrógeno y embudo de goteo presurizado, 987 g del compuesto intermedio (Clorhidrato de Amina). El sistema estuvo en modo inerte, después se calentó a 65-70°C. Después se añadieron 50,3 g (1,14 moles) de óxido de etileno en 4 horas, manteniendo la temperatura a 75-80°C y la presión entre 50 y 300 kPa (0,5 y 3,0 Bar). Se mantuvo el sistema durante 1 hora más agitando a 75-80°C. Se obtuvieron aproximadamente 1.005 g de producto final con las siguientes características:

15

Aspecto (25°C): Líquido ligeramente turbio y amarillo que muestra separación de fases después de unos días. El producto se puede homogeneizar fácilmente por agitación a una temperatura entre 25 y 50°C.

20 Amina libre + clorhidrato de amina: 0,37%

Contenido en principio activo: 28,4%

Agua (KF): 7,5%

25

Para disminuir incluso más la cantidad de agua se destiló el producto a vacío y a 70-80°C durante 3 horas y se obtuvo un producto con las siguientes características:

Aspecto (25°C): Líquido ligeramente turbio y amarillo con muestra de separación de fases después de unos días. El producto se puede homogeneizar fácilmente por agitación a una temperatura entre 25 y 50°C.

30

Amina libre + clorhidrato de amina: 0,29%

Contenido en principio activo: 30,1%

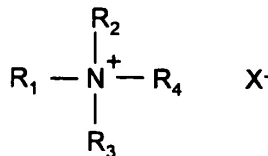
35

Agua (KF): 4,3%

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una composición de amonio cuaternario que consiste esencialmente en:

5 a) un compuesto catiónico con la fórmula general:

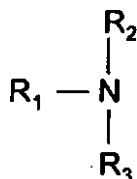


10 en el que R₁ es alquilo C₈-C₂₂, alquenilo C₈-C₂₂, [alquil C₈-C₂₂]amidopropilo, [alquenil C₈-C₂₂]amidopropilo, [alquil/alquenil C₈-C₂₂](poli)alcoxialquilo, [alcanoil C₈-C₂₂]etilo o [alquenoil C₈-C₂₂]etilo, R₂ y R₃ son alquilo C₁-C₂₂, alquenilo C₂-C₂₂ o un grupo de la fórmula -A-(OA)_n-OH, R₄ es un grupo de la fórmula -A-(OA)_n-OH, A es -C₂H₄- y/o -C₃H₆-, n es un número de 0 a 20 y X es un anión,

b) agua y

15 c) un disolvente no iónico de la fórmula general R-O-(AO)_nH, donde R es alquilo o alquenilo que contiene 8 a 22 átomos de carbono, A es C₂H₄ y/o C₃H₆ y n es un número de 0 a 20, nonilfenol o nonilfenol etoxilado con la fórmula general C₉H₁₉-fenil-O-(AO)_nH, donde A y n son como se definió anteriormente o una mezcla de los compuestos anteriores,

20 composición que se caracteriza porque contiene menos de 20% en peso de agua, procedimiento que consiste en hacer reaccionar una amina de la fórmula:



25 en la que R₁, R₂ y R₃ son como se definió anteriormente, con un haloácido inorgánico en presencia del disolvente no iónico como se definió anteriormente y haciendo reaccionar después la sal de amonio así obtenida con óxido de etileno y/u óxido de propileno.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición contiene 5 a 60% en peso del compuesto catiónico a).

30 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto catiónico a) es un [alquil C₈-C₂₂ o alquenil C₈-C₂₂] dimetilhidroxietilamonio.

35 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición presenta 40 a 95% en peso del disolvente no iónico c).

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición presenta menos de 5% de subproductos.

40 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el disolvente no iónico es un alcohol graso etoxilado, un alcohol graso, un nonilfenol, un nonilfenol etoxilado o una mezcla de estos compuestos.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la amina es [alquil C₈-C₂₂ o alquenil C₈-C₂₂]dimetilamina.

45 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el monohaloácido es ácido clorhídrico acuoso.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la sal de amonio se hace reaccionar con óxido de etileno.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el disolvente no iónico es Coco PEG 7.

50 11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la primera etapa se realiza a una temperatura entre 20 y 100°C.

12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la segunda etapa se realiza a una temperatura entre 40 y 100°C.