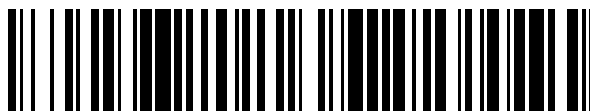


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 735**

51 Int. Cl.:

C11D 1/88 (2006.01)

C11D 3/32 (2006.01)

C11D 3/06 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 1/92 (2006.01)

C11D 1/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2010 E 10752624 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2467462**

54 Título: **Disolución acuosa concentrada de un tensioactivo anfótero, particularmente betaína, y método para la preparación de la misma**

30 Prioridad:

19.08.2009 IT TO20090650

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

31.03.2015

73 Titular/es:

ZSCHIMMER & SCHWARZ ITALIANA S.P.A.

(100.0%)

Via Angelo Ariotto 1/C

13038 Tricerro (Vercelli), IT

72 Inventor/es:

GUALA, FABRIZIO;

MERLO, ELISABETTA y

VILLA, GIOVANNI

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 532 735 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

Disolución acuosa concentrada de un tensioactivo anfótero, particularmente betaína, y método para la preparación de la misma

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una disolución acuosa concentrada de un tensioactivo anfótero, particularmente betaína, y a un método para la preparación de la misma.

10

Los tensioactivos anfóteros presentan excelentes propiedades espumantes y detergentes, en combinación con una compatibilidad dermatológica muy buena y una capacidad para disminuir el poder irritante de los tensioactivos aniónicos usados convencionalmente en el campo de los cosméticos, tales como lauril/lauriletoxi-sulfato de sodio. Los tensioactivos anfóteros se usan como materiales de partida para preparar tanto detergentes, tales como por ejemplo líquidos para lavado, como productos cosméticos, tales como por ejemplo champús y espumas de baño.

15

Entre los tensioactivos anfóteros, las alquilbetaínas y particularmente las alquilamidobetaínas, adquirieron una importancia particular desde el punto de vista comercial. Entre estas, la más importante es indudablemente la cocoamidopropilbetaína.

20

Los tensioactivos anfóteros se comercializan en forma de disoluciones acuosas concentradas. La tendencia en esta área es de aumentar lo más posible la concentración de la sustancia activa en las disoluciones acuosas que van a comercializarse. Sin embargo, existen limitaciones en cuanto a la posibilidad de aumentar la sustancia activa, ya que a altas concentraciones las sustancias activas tienden a formar un gel laminar extremadamente viscoso que no es fácil de manipular. El aumento de la viscosidad o gelificación pueden producirse asimismo durante el almacenamiento. Por esta razón, las disoluciones acuosas de tensioactivos anfóteros convencionales, particularmente de alquilamidopropilbetaína, se caracterizan por una concentración de aproximadamente el 30% de materia activa y el 35% como el residuo seco.

25

En la técnica anterior se describen varios intentos para obtener disoluciones acuosas concentradas de betaína de baja viscosidad.

30

La patente europea EP 0560114 B1 describe la adición de una cantidad deseada de ácidos grasos libres, opcionalmente en combinación con glicerol. Sin embargo, los ácidos grasos son aditivos bastante caros y su presencia en un producto detergente o cosmético no siempre se considera aceptable, ya que a menudo se forman ácidos grasos como residuos de procesamiento, lo que implica que pueden imponerse limitaciones en cuanto a su concentración en el producto terminado. Además, sólo se observa una reducción perceptible de la viscosidad de las disoluciones de tensioactivos a valores de concentración de ácidos grasos libres superior al 1% en peso.

35

La patente estadounidense 5962708 pretende reducir la viscosidad de una disolución de betaína añadiendo ácidos hidroxicarboxílicos o sales de los mismos, más particularmente citrato de sodio. Tales aditivos son incluso más caros que los ácidos grasos, lo que hace que esta solución técnica sea muy poco atractiva.

40

La solicitud de patente estadounidense US 200601100354 describe el uso de al menos un sulfato, particularmente sulfato de sodio a desde el 0,01% hasta el 5% en peso. Sin embargo, los sulfatos también se consideran como impurezas, cuya presencia no siempre es deseable en las formulaciones terminadas.

45

El documento US 5840676 da a conocer el uso de urea como agente solubilizante en microemulsiones que comprenden bajos niveles de betaína.

50

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una disolución acuosa concentrada de tensioactivo anfótero, preferiblemente betaína, que no presenta los inconvenientes de la técnica anterior.

Este y otros objetos se logran mediante una disolución acuosa concentrada de tensioactivo anfótero tal como se define en el preámbulo de la reivindicación 1, caracterizada porque comprende urea a una concentración de desde el 0,01% hasta el 5% en peso del peso total de la disolución.

55

Se definen características adicionales de la disolución según la invención en las reivindicaciones subordinadas adjuntas que forman una parte integral de la memoria descriptiva.

60

Los inventores han encontrado sorprendentemente que añadir una pequeña cantidad de urea a una disolución acuosa concentrada de tensioactivo anfótero es suficiente para reducir la viscosidad a valores iguales o inferiores a 3.000 cps, preferiblemente igual o inferior a 1.000 cps (viscosidad tal como se mide con un viscosímetro modelo LV Brookfield a 20°C, 20 r.p.m., eje 3).

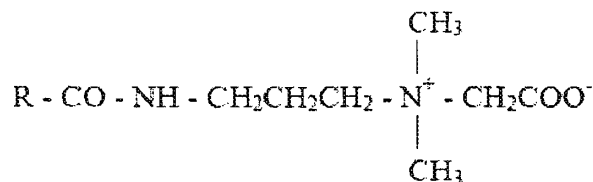
65

Se añade urea a una cantidad adecuada durante o después de la síntesis del tensioactivo anfótero. La

concentración de urea oscila entre el 0,01% y el 5% en peso, preferiblemente entre el 0,1% y el 3% en peso, más preferiblemente entre el 0,1% y el 0,5% en peso, del peso total de la disolución de tensioactivo.

5 En una realización preferida, el tensioactivo anfótero se selecciona del grupo que consiste en alquilbetaínas, alquilamidobetaínas, aminopropionatos, aminoglicinatos, imidazolinbetaínas, sulfobetaínas y cualquier mezcla de los mismos.

Más preferiblemente, las alquilamidobetaínas son alquilamidopropilbetaínas de fórmula (I):



10

(I)

en las que R es un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado que tiene desde 6 hasta 22 átomos de carbono, o una mezcla de grupos alquilo saturados o insaturados, lineales o ramificados que tienen un promedio de 6 a 22 átomos de carbono. Un valor preferido para R es el grupo alquilo de los ácidos grasos de coco. La composición promedio de los ácidos grasos de coco, derivados del aceite de coco, se describe específicamente en el documento US 5.354.906. Tal descripción se incorpora como referencia en el presente documento.

15

Las disoluciones de alquilamidopropilbetaínas de fórmula (I) contienen sales de electrolitos que neutralizan las cargas y se seleccionan preferiblemente de cloruros de metales alcalinos o alcalinotérreos o cloruros con otros cationes monovalentes (tales como por ejemplo Cu⁺), divalentes (tales como por ejemplo Pb²⁺), trivalentes (tales como por ejemplo Al³⁺), polivalentes (tales como por ejemplo Sn⁴⁺ o NH₄⁺) o con bases de aminas seleccionadas de trietanolamina, monoetanolamina, dietanolamina, monoisopropanolamina, triisopropanolamina, 2-aminobutanol, aminoetilpropanodiol, arginina, lisina, ornitina, aminometilpropanol, aminometilpropanodiol, 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol. Estas sales de electrolitos pueden usarse individualmente o como una mezcla.

25

La concentración del tensioactivo anfótero en la disolución acuosa concentrada de la invención oscila entre el 25% y el 60% en peso, más preferiblemente entre el 35% y el 48% en peso, del peso total de la disolución.

Según otra realización de la invención, la disolución acuosa concentrada de tensioactivo anfótero comprende fosfato de sodio como componente adicional que puede disminuir la viscosidad e impedir la gelificación de la disolución durante el almacenamiento. La concentración del fosfato de sodio oscila entre el 0 y el 5%, preferiblemente entre el 0,01% y el 5%, incluso más preferiblemente entre el 0,1% y el 3% e incluso más preferiblemente entre el 0,1% y el 0,5% en peso, del peso total de la disolución. El fosfato de sodio se usa en forma de Na₃PO₄, NaH₂PO₄, Na₂HPO₄ o cualquier combinación de los mismos.

30

35

Una composición preferida según la invención comprende los siguientes componentes:

- tensioactivo anfótero (preferiblemente alquilamidopropilbetaínas de fórmula (I)): del 25% al 60% en peso;

40

- urea: del 0,01% al 5% en peso;

- fosfato de sodio: del 0,01% al 5%; y

- agua: hasta el 100% en peso.

45

La disolución acuosa de la invención no incluye sustancias activas adicionales. Sin embargo, pueden estar presentes residuos de fabricación, tales como por ejemplo sales de electrolitos tal como se mencionó anteriormente (particularmente cloruro de sodio), cuya cantidad, si está presente, asciende generalmente hasta del 5-10% en peso, materiales de partida sin reaccionar y pequeñas cantidades de ácidos grasos libres o sales de los mismos. La cantidad de ácidos grasos libres o sales de los mismos se mantiene tanto como sea posible a niveles muy bajos.

50

La disolución acuosa de la invención puede ser ácida, neutra o básica, estando el valor de pH de la misma comprendido preferiblemente entre 1 y 9.

55

Ya que el problema del aumento de la viscosidad de una disolución acuosa concentrada de tensioactivo anfótero se encuentra mayormente con disoluciones ácidas a pH ≤ 5, el uso de urea para reducir la viscosidad resulta particularmente ventajoso con disoluciones que tienen tales valores de pH. Consiguientemente, una realización preferida de la invención es una disolución acuosa concentrada de tensioactivo anfótero tal como se definió anteriormente, que tiene un valor de pH comprendido entre 1 y 5, más preferiblemente comprendido entre 4,0 y 4,9.

Intervalos de pH adicionalmente preferidos son los siguientes: desde 4,0 hasta 4,5; desde 4,0 hasta 4,4; desde 4,0 hasta 4,3; desde 4,0 hasta 4,2; y desde 4,0 hasta 4,1.

- 5 Tal como se indicó anteriormente, una ventaja de la presente invención es que puede añadirse urea durante el transcurso de la reacción de síntesis para dar el tensioactivo o, alternativamente, puede añadirse al tensioactivo ya sintetizado, durante el procesamiento del producto final. Debe preferirse añadir urea al tensioactivo ya sintetizado cuando debe ajustarse la viscosidad del tensioactivo a un valor extremadamente preciso. En lugar de eso, fosfato de sodio se añade al final de la reacción de síntesis para dar el tensioactivo.
- 10 Por tanto, otro objeto de la presente invención es un método según el preámbulo de la reivindicación 10, caracterizado porque comprende sintetizar dicho tensioactivo anfótero en presencia de una cantidad de urea adecuada para proporcionar una concentración de desde el 0,01% hasta el 5% en peso, preferiblemente desde el 0,1% hasta el 3% en peso, preferiblemente desde el 0,1% hasta el 0,5% en peso, del peso total de la disolución.
- 15 En una realización alternativa, el método de la invención se caracteriza porque comprende añadir, a dicho tensioactivo anfótero, una cantidad de urea adecuada para proporcionar una concentración de desde el 0,01% hasta el 5% en peso, preferiblemente desde el 0,1% hasta el 3% en peso, preferiblemente desde el 0,1% hasta el 0,5% en peso, del peso total de la disolución.
- 20 Ambas realizaciones de método descritas anteriormente pueden incluir añadir, al tensioactivo anfótero, una cantidad de fosfato de sodio adecuada para proporcionar una concentración comprendida entre el 0 y el 5% en peso, preferiblemente comprendida entre el 0,01% y el 5% en peso, incluso más preferiblemente comprendida entre el 0,1% y el 3% en peso e incluso más preferiblemente comprendida entre el 0,1% y el 0,5% en peso, del peso total de la disolución.
- 25 Ejemplos de las reacciones de síntesis para dar el tensioactivo anfótero son la cuaternización de aminas grasas o amidoaminas de ácidos grasos con ácidos halocarboxílicos o sales de los mismos, para dar alquilbetainas o alquilamidobetainas.
- 30 Los siguientes ejemplos se proporcionan simplemente a modo de ilustración y no de limitación del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

- 35 Se introdujeron 200 g (0,78 mol) de un ácido graso de coco y 79,7 g (0,78 mol) de N,N-dimetil-aminopropilamina en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 2 litros equipado con un termómetro, un condensador, un separador de agua, un tubo de aspiración de nitrógeno y un agitador y se calentaron bajo nitrógeno a 180°C. Se eliminó continuamente el agua de condensación. La reacción continuó hasta que el índice de acidez de la mezcla disminuyó hasta por debajo de 5. Entonces se eliminó el exceso de amina a vacío. De esta manera, se obtuvieron 250 g de amidopropildimetilamina de ácidos grasos de coco y se ajustó con agua a una concentración de sustancia activa del 45% en peso. El producto obtenido era básicamente sólido.
- 40

Ejemplo 2

- 45 Se repitió el ejemplo 1, con la excepción de que se llevó a cabo la reacción del ácido graso de coco con N,N-dimetil-aminopropilamina en presencia de 0,81 g (correspondientes al 0,3% en peso, en base a la composición final) de urea. Se ajustó la mezcla con agua a una concentración de sustancia activa del 45% en peso con una viscosidad de Brookfield a 20°C de 210 cps.

50 Ejemplo 3

- Se añadieron sucesivamente cantidades del 0,3% y el 0,5% de urea en peso a una preparación acuosa de cocoamidopropilbetaína con una concentración de la sustancia activa del 45% en peso obtenida tal como se describió en el ejemplo 1. Luego se determinaron el aspecto y la viscosidad de las pastas a 20°C. En la tabla 1 se notifican los resultados.
- 55

Tabla 1

Aspecto y viscosidad de las pastas de cocoamidopropilbetaína	Cantidad de urea añadida (% en peso)		
	0	0,3	0,5
Aspecto a 20°C	gel	líquido	líquido
Viscosidad a 20°C	/	320 cps	305 cps

También se evaluó la influencia del pH en la formulación que contenía el 0,5% de urea en peso. En la tabla 2 se notifican los resultados.

Tabla 2

pH	4,2	4,6	4,9	5,5	7,0
Viscosidad a 20°C (cps)	El sólido tiende a separarse	305	306	310	325

5

Ejemplo 4

Se añadieron sucesivamente cantidades del 0,3% y el 0,5% de Na₃PO₄ en peso a una preparación acuosa de cocoamidopropilbetaína con una concentración de la sustancia activa del 45% en peso obtenida tal como se describió en el ejemplo 1. Luego se determinaron el aspecto y la viscosidad de las pastas a 20°C. En la tabla 3 se notifican los resultados.

10

Tabla 3

Aspecto y viscosidad de las pastas de cocoamidopropilbetaína	Cantidad de Na ₃ PO ₄ añadida (% en peso)		
	0	0.3	0.5
Aspecto a 20°C	gel	líquido	líquido
Viscosidad a 20°C	/	360 cps	351 cps

15

También se evaluó la influencia del pH en la formulación que contenía el 0,5% de Na₃PO₄ en peso. En la tabla 4 se notifican los resultados.

Tabla 4

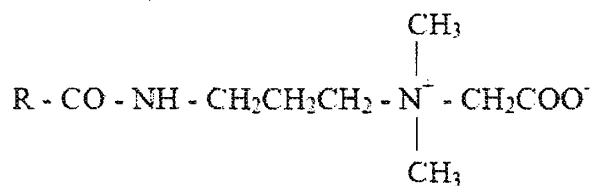
pH	4,2	4,6	4,9	5,5	7,0
Viscosidad a 20°C	El sólido tiende a separarse	305	306	310	325

REIVINDICACIONES

5 1. Disolución acuosa concentrada de tensioactivo anfótero con una viscosidad inferior o igual a 3.000 cps, preferiblemente inferior o igual a 1.000 cps, tal como se mide con un viscosímetro modelo LV Brookfield a 20°C, 20 r.p.m., eje 3, caracterizada porque comprende urea a una concentración de desde el 0,01% hasta el 5% en peso del peso total de la disolución y caracterizada además porque la concentración del tensioactivo anfótero está comprendida entre el 25% y el 60% en peso.

10 2. Disolución acuosa concentrada según la reivindicación 1, en la que el tensioactivo anfótero se selecciona del grupo que consiste en alquilbetaínas, alquilamidobetaínas, aminopropionatos, aminoglicinatos, imidazolinbetaínas, sulfobetaínas y mezclas de las mismas.

15 3. Disolución acuosa concentrada según la reivindicación 2, en la que las alquilamidobetaínas son alquilamidopropilbetaínas de fórmula (I):



(I)

20 en las que R es un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado que tiene desde 6 hasta 22 átomos de carbono, o una mezcla de grupos alquilo saturados o insaturados, lineales o ramificados que tienen un promedio de 6 a 22 átomos de carbono.

4. Disolución acuosa concentrada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene un pH comprendido entre 1 y 9, preferiblemente entre 1 y 5, incluso más preferiblemente entre 4,0 y 4,9.

25 5. Disolución acuosa concentrada según la reivindicación 4, que tiene un pH comprendido entre 4,0 y 4,5.

30 6. Disolución acuosa concentrada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende, además de urea, fosfato de sodio a una concentración comprendida entre el 0,01% y el 5% en peso, más preferiblemente entre el 0,1% y el 3% en peso, incluso más preferiblemente entre el 0,1% y el 0,5% en peso del peso total de la disolución.

7. Disolución acuosa concentrada según la reivindicación 6, en la que el fosfato de sodio se selecciona del grupo que consiste en Na₃PO₄, NaH₂PO₄, Na₂HPO₄ y cualquier combinación de los mismos.

35 8. Disolución acuosa concentrada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende una o más sales de electrolitos, preferiblemente a una concentración comprendida entre el 5% y el 10% en peso del peso total de la disolución.

40 9. Disolución acuosa concentrada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende el tensioactivo anfótero a una concentración de desde el 35% hasta el 48% en peso del peso total de la disolución.

10. Disolución acuosa concentrada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende urea a una concentración comprendida entre el 0,1% y el 3% en peso, preferiblemente entre el 0,1% y el 0,5% en peso del peso total de la disolución.

45 11. Método de preparación de una disolución acuosa concentrada de tensioactivo anfótero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque comprende sintetizar dicho tensioactivo anfótero en presencia de una cantidad de urea adecuada para proporcionar una concentración de desde el 0,01% hasta el 5% de urea en peso del peso total de la disolución final.

50 12. Método de preparación de una disolución acuosa concentrada de tensioactivo anfótero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque comprende la etapa de proporcionar el tensioactivo anfótero y la etapa de añadir a dicho tensioactivo anfótero una cantidad de urea adecuada para proporcionar una concentración de desde el 0,01% hasta el 5% en peso del peso total de la disolución final.

55 13. Método según la reivindicación 11 ó 12, que comprende además añadir a dicho tensioactivo anfótero una cantidad de fosfato de sodio adecuada para proporcionar una concentración de desde el 0,01% hasta el 5% en peso del peso total de la disolución final.