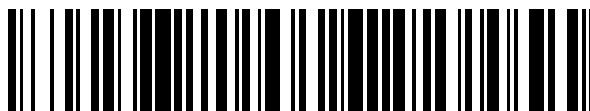


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 325**

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 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2002** **E 11008855 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016** **EP 2423180**

54 Título: **Composición de amonio cuaternario**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.01.2017

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

GALLOTTI, MANLIO;
DE MORAES, PATRICIA RAMOS PEREIRA y
CAVALCANTE, CÁSSIO QUEIROZ

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 596 325 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 de amonio cuaternario

El uso de compuestos de amonio cuaternario ("quats") en formulaciones detergentes se ha utilizado ampliamente, ya que mejora las propiedades físicas y químicas de la mezcla.

- 5 Uno de los compuestos de amonio cuaternario más utilizados son los hidroxietil-quats. Éstos se pueden clasificar como un tensioactivo catiónico típico, cuyas características de solubilidad o hidrofílicas se mejoran por la presencia de un grupo hidroxilo en su estructura. Esta característica hace posible su uso en la formulación aniónica típica en la que es estable y muestra beneficios particulares de acción sinérgica en la eliminación de manchas difíciles tales como las de aceite y grasa de tejidos o de otras superficies, también después del envejecimiento.

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

Los hidroxietil-quats son potenciadores de la detergencia para su uso en todos los detergentes en polvo y líquidos para el lavado de ropa en el sector doméstico, industrial e institucional.

- 15 El uso de estos compuestos en formulaciones HDP mejora la eliminación de manchas de grasa y manchas de arcilla, la inhibición del engrisamiento, la eficiencia de la enzima y los efectos de blanqueo. Además de ello, reduce la interferencia del sistema tensioactivo en la acción de inhibidor de la transferencia de colorante y agentes de fijación del colorante.

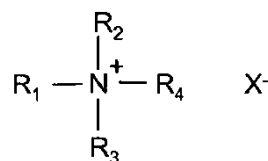
- 20 Todos estos beneficios se describen en los documentos US 5.415.812, WO 97/45513, WO 97/43367, WO 97/42292, WO 97/44419, WO97/12018, WO 98/13448, WO 98/13449, WO 98/13451, WO 98/13452, WO 98/13453, WO 98/17751, WO 98/17754, WO 98/17755, WO 98/17758, WO 98/17759, WO 98/17766, WO98/17767, WO 98/17768, WO 98/17769, WO 98/20092, WO 98/35004.

- 25 Los hidroxietil-quats también proporcionan una mejora sinérgica sensible de las propiedades físicas y químicas de las formulaciones líquidas de acción suave tal como se describe en el documento WO0188073. En productos de limpieza de superficies duras los hidroxietil-quats aumentan la detergencia cuando se encuentran en presencia de tensioactivos aniónicos y en productos de limpieza desinfectantes presentan todos los beneficios como equiparables a los productos de limpieza aniónicos, pero con un efecto anti-bacteriano especial tal como se describe en el documento WO 0194511.

- 30 La tecnología actual disponible para producir este tipo de tensioactivo se basa en la síntesis en un medio acuoso, ya que el contenido activo es una sal y por ello es altamente soluble en agua. Por lo tanto, se ha comercializado en disolución acuosa. Sin embargo, hoy en día el mercado de los detergentes tiende a utilizar materias primas lo más concentradas posibles, lo que significa con la menor cantidad de agua posible. En la mayoría de los casos, el agua tiene que ser separada de la formulación final. Por lo tanto, es una gran ventaja para el cliente que compra el compuesto catiónico obtenido en un medio que es parte del producto final y no necesita ser separada. Además de ello, el uso de detergentes que tienen altas concentraciones de sustancias deterativas minimizan los costes de transporte, almacenamiento y envasado. También mejora el manejo para el cliente.

- 35 De esta manera, detergentes que tienen grandes cantidades de agua constituyen una dificultad para las industrias de detergentes, ya que disminuye el contenido de las sustancias activas.

La presente invención proporciona una composición de amonio cuaternario que consiste esencialmente en
a) un compuesto catiónico de fórmula general:



en donde R_1 es alquilo $\text{C}_8\text{-C}_{22}$, alquenilo $\text{C}_8\text{-C}_{22}$, alquil $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ amidopropilo, alquenil $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ amidopropilo, alquil $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ /alquenil(poli) alcoxialquilo, alcanoil $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ etilo o alquenoil $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ etilo, R_2 , R_3 y R_4 son alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, alquenilo $\text{C}_2\text{-C}_{22}$ o un grupo de la fórmula $-\text{A}(\text{OA})_n\text{-OH}$, A es $-\text{C}_2\text{H}_4-$ y/o $-\text{C}_3\text{H}_6-$, n es un número de 0 a 20 y X es un anión,

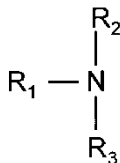
5 b) agua y

c) un disolvente no iónico de la fórmula general $\text{R-O}(\text{AO})_n\text{H}$, en donde R es alquilo o alquenilo que contiene 8 a 22 átomos de carbono, o fenilo, A es C_2H_4 y/o C_3H_6 y n es un número de 0 a 20, composición que se caracteriza porque contiene menos de 20% en peso de agua.

10 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 de los disolventes no iónicos. El compuesto también se caracteriza por tener menos de 5% de subproductos (amina libre más hidrocloreuro de amina).

Las composiciones tal como se reivindican en esta memoria se preparan de la siguiente manera de acuerdo con la naturaleza de R_2 , R_3 y R_4 .

Si R_4 es un grupo alquilo o alquenilo, una amina de la fórmula



15 en donde R_1 , R_2 y R_3 son como se definen anteriormente, se cuaterniza mediante reacción con un haloalquilo o haloalquenilo de la fórmula $\text{R}_4\text{-X}$, en donde X es cloro o bromo. Esta reacción se realiza en presencia de un disolvente no iónico c) tal como se define anteriormente. El tiempo de reacción es de 3 a 8 horas y la temperatura de reacción es de 20 a 100°C. Esta reacción se lleva a cabo mediante la dilución de la amina de partida con el disolvente no iónico y añadiendo después el compuesto haloalquilo o haloalquenilo. También es posible mezclar primero el compuesto haloalquilo o haloalquenilo con el disolvente no iónico y a continuación, añadir la amina.

20 Si se hace una composición que contiene un compuesto cuaternario en donde R_4 es un grupo de la fórmula $-\text{A}(\text{OA})_n\text{-OH}$, la amina de la fórmula $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$ se trata con un haloácido inorgánico tal como, por ejemplo, ácido clorhídrico. Esta reacción se realiza en presencia del disolvente no iónico tal como se define 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 hasta 100°C.

Normalmente esta etapa dura 3-8 horas, dependiendo de la cantidad de material de partida y del equipo en donde se realiza la reacción.

30 Es importante enfatizar que el componente o el componente utilizado como medio de reacción debe ser inerte, lo que significa que no puede reaccionar con óxido de etileno u óxido de propileno bajo estas condiciones.

35 Como tensioactivos catiónicos se pueden utilizar los siguientes, alquildimetil-hidroxietyl-amonio, alquil-dimetil(poli)alcoxialquil-amonio, alquiltrimetilamonio, dialquildimetil-amonio, dialquil-metil(poli)alcoxialquil-amonio, alquil-di(poli)-alcoxialquil-metil-amonio, dialquil-di(poli)alcoxi-amonio, alquil-tri(poli)-alcoxi-amonio, alquilamidopropil-trimetil-amonio, alquilamidopropil-dimetil(poli)-alcoxialquil-amonio, alcoxietyl-trimetil-amonio. En lugar de alquilo estos compuestos de amonio también pueden tener grupos alquenilo o mezclas de ambos. Los grupos alquilo, así como

alquenilo pueden contener de 8 a 22 átomos de carbono. Pueden ser lineales o ramificados. (Poli)-alcoxialquilo significa un grupo de la fórmula $-A-(OA)_n-OH$, en donde A es un grupo etileno o propileno o una mezcla de ambos, y n es un número de 0 a 20. Preferiblemente, n es cero y A es etileno, lo que significa que se prefieren aquellos compuestos que contienen un grupo hidroxietilo. Compuestos de amonio más preferidos son compuestos de alquil- C_8-C_{22} - o de alquenil C_8-C_{22} -dimetil-hidroxietil-amonio. Todos los compuestos de amonio mencionados pueden contener cualquier tipo de anión; los preferidos son cloruro, bromuro, acetato, lactato, sulfato o metosulfato.

Como disolvente preferido se pueden utilizar los siguientes, un alcohol o un alcohol etoxilado de fórmula general $R-O-(AO)_nH$, en donde R es un grupo alquilo o alquenilo con 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 o una mezcla de los compuestos anteriores.

De manera particularmente preferible, el disolvente no iónico es un alcohol graso etoxilado, un alcohol graso o una mezcla de estos compuestos.

Ejemplo 1:

En un matraz de cuatro bocas, de 3 litros, de fondo redondo, equipado con agitador, termómetro, condensador de reflujo y embudo de goteo, se cargaron 1460 g de alcohol $C_{12}/C_{14}/C_{16}$ poliglicol 7 EO y 324 g de dimetil-alquil ($C_{12}/C_{14}/C_{16}$)-amina. Bajo agitación se añadieron 150 g de ácido clorhídrico al 34% en el espacio de quince minutos. Debido a la exotermicidad, la temperatura alcanzó 70°C. Durante la adición la temperatura se mantuvo entre 60-70°C. El sistema se dejó bajo agitación y a 70-75°C durante dos horas más. Se obtuvieron aprox. 1930 g de un producto intermedio con las siguientes características:

Aspecto (25°C): Líquido transparente ligeramente amarillo

Amina libre: 0,19%

Hidrocloreuro de amina: 19,0%

Agua (KF): 5,4%

A un reactor de alta presión de 2 litros, equipado con agitador, termómetro, alimentación de nitrógeno y embudo de goteo presurizado se cargaron 969 g del compuesto intermedio (Hidrocloreuro de Amina). El sistema estaba en modo inerte y después se calentó a 65-70°C. A continuación se añadieron 36,7 g (0,75 moles) de óxido de etileno en el espacio de 4 horas, manteniendo la temperatura en 75-80°C y la presión entre 0,5 y 3,0 bares. El sistema se mantuvo durante 1 hora más bajo agitación a 75-80°C. Se obtuvieron aprox. 1005 g de producto final con las siguientes características:

Aspecto (25°C): Líquido transparente ligeramente amarillo

Amina libre + hidrocloreuro de amina: 0,54%

Contenido en agente activo: 19,5%

Agua (KF): 4,9%

Para reducir aún más la cantidad de agua, el producto se separó por destilación en vacío y a 70-80°C durante 3 horas y se obtuvo un producto con las siguientes características:

Aspecto (25°C): Líquido transparente ligeramente amarillo

Amina libre + hidrocloreuro de amina: 0,55%

Contenido en agente activo: 19,8%

Agua (KF): 1,7%

Manteniendo la destilación durante dos horas más en las mismas condiciones se obtuvieron los siguientes productos:

Aspecto (25°C): Líquido blanco turbio

Amina libre + hidrocloreuro de amina: 0,60%

Contenido en agente activo: 20,3%

Agua (KF): 0,46%

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

Características	Ejemplo 1.1	Ejemplo 1.2	Ejemplo 1.3
Aspecto (25°C)	Líquido transparente ligeramente amarillo	Líquido transparente ligeramente amarillo	Líquido blanco turbio
Amina Libre + Hidrocloruro 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:

En un matraz de cuatro bocas, de 3 litros, de fondo redondo, equipado con agitador, termómetro, condensador de reflujo y embudo de goteo, se cargaron 1650 g de alcohol C₁₂/C₁₄/C₁₆ poliglicol 7 EO y 905 g de dimetil-alquil (C₁₂/C₁₄/C₁₆)-amina. Bajo agitación se añadieron 419 g de ácido clorhídrico al 34% en el espacio de quince minutos. Debido a la exotermicidad, la temperatura alcanzó 70°C. Durante la adición la temperatura se mantuvo entre 60-70°C. El sistema se dejó bajo agitación y a 70-75°C durante dos horas más. Se obtuvieron aprox. 2974 g de un producto intermedio con las siguientes características:

Aspecto (25°C): Líquido ligeramente turbio y amarillo que muestra separación de fases después de algunos días

Amina libre: 0,13%

Hidrocloruro de amina: 34,6%

Agua: 10,8%

A un reactor de alta presión de 2 litros, equipado con agitador, termómetro, alimentación de nitrógeno y embudo de goteo presurizado se cargaron 1120 g del compuesto intermedio (Hidrocloruro de Amina). El sistema estaba en modo inerte y después se calentó a 65-70°C. A continuación se añadieron 73,7 g (1,68 moles) de óxido de etileno en el espacio de 4 horas, manteniendo la temperatura en 75-80°C y la presión entre 0,5 y 3,0 bares. El sistema se mantuvo durante 1 hora más bajo agitación a 75-80°C. Se obtuvieron aprox. 1005 g de producto final con las siguientes características:

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

Amina libre + hidrocloruro de amina: 0,42%

Contenido en agente activo: 37,2%

Agua (KF): 9,6%

Para reducir aún más la cantidad de agua, el producto se separó por destilación en 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 algunos días. El producto se puede homogeneizar fácilmente agitando a una temperatura entre 25 y 50°C.

Amina libre + hidrocloruro de amina: 0,4%

Contenido en agente activo: 39,7%

Agua (KF): 4,6%

Ejemplo 3:

En un matraz de cuatro bocas, de 3 litros, de fondo redondo, equipado con agitador, termómetro, condensador de reflujo y embudo de goteo, se cargaron 1320 g de alcohol C₁₂/C₁₄/C₁₆ poliglicol 7 EO y 456 g de dimetil-alquil (C₁₂/C₁₄/C₁₆)-amina. Bajo agitación se añadieron 211 g de ácido clorhídrico al 34% en el espacio de quince minutos. Debido a la exotermicidad, la temperatura alcanzó 70°C. Durante la adición la temperatura se mantuvo entre 60-70°C. El sistema se dejó bajo agitación y a 70-75°C durante dos horas más. Se obtuvieron aprox. 1930 g de un producto intermedio con las siguientes características:

Aspecto (25°C): Líquido ligeramente turbio y amarillo que muestra separación de fases después de algunos días

Amina libre: 0,10%

Hidrocloruro de amina: 26,4%

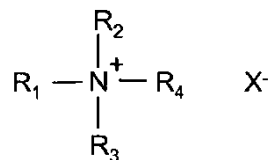
Agua: 8,6%

ES 2 596 325 T3

- 5 A un reactor de alta presión de 2 litros, equipado con agitador, termómetro, alimentación de nitrógeno y embudo de goteo presurizado se cargaron 987 g del compuesto intermedio (Hidrocloreuro de Amina). El sistema estaba en modo inerte y después se calentó a 65-70°C. A continuación se añadieron 50,3 g (1,14 moles) de óxido de etileno en el espacio de 4 horas, manteniendo la temperatura en 75-80°C y la presión entre 0,5 y 3,0 bares. El sistema se mantuvo durante 1 hora más bajo agitación a 75-80°C. Se obtuvieron aprox. 1005 g de producto final con las siguientes características:
- 10 Aspecto (25°C): Líquido ligeramente turbio y amarillo que muestra separación de fases después de algunos días. El producto se puede homogeneizar fácilmente agitando a una temperatura entre 25 y 50°C.
Amina libre + hidrocloreuro de amina: 0,37%
Contenido en agente activo: 28,4%
Agua (KF): 7,5%
- Para reducir aún más la cantidad de agua, el producto se separó por destilación en vacío y a 70-80°C durante 3 horas y se obtuvo un producto con las siguientes características:
- 15 Aspecto (25°C): Líquido ligeramente turbio y amarillo que muestra separación de fases después de algunos días. El producto se puede homogeneizar fácilmente agitando a una temperatura entre 25 y 50°C.
Amina libre + hidrocloreuro de amina: 0,29%
Contenido en agente activo: 30,1%
Agua (KF): 4,3%.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de amonio cuaternario que consiste esencialmente en
a) un compuesto catiónico de fórmula general:



- 5 en donde R₁ es alquilo C₈-C₂₂, alquenilo C₈-C₂₂, alquil C₈-C₂₂amidopropilo, alquenil C₈-C₂₂-amidopropilo, alquil C₈-C₂₂/alquenil(poli) alcoxialquilo, alcanoil C₈-C₂₂etilo o alquenoil C₈-C₂₂etilo, R₂, R₃ y R₄ son alquilo C₁-C₂₂, alquenilo C₂-C₂₂ o 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
- 10 c) un disolvente no iónico de la fórmula general R-O-(AO)_nH, en donde R es alquilo o alquenilo que contiene 8 a 22 átomos de carbono, o fenilo, A es C₂H₄ y/o C₃H₆ y n es un número de 0 a 20, composición que se caracteriza porque contiene menos de 20% en peso de agua.
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene 5 a 60% del compuesto catiónico a).
3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto catiónico a) es un compuestos de alquil-C₈-C₂₂- o de alquenil C₈-C₂₂-dimetil-hidroxietil-amonio.
- 15 4. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene 40 a 95% del disolvente no iónico c).
5. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en que el disolvente no iónico es un alcohol graso etoxilado, un alcohol graso o una mezcla de estos compuestos.