

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901759950A1

Publication Date

20110219

Applicant

ZSCHIMMER & SCHWARZ ITALIANA S.P.A.

Title

SOLUZIONE ACQUOSA CONCENTRATA DI TENSIOATTIVO ANFOTERO,
PARTICOLARMENTE BETAINA, E PROCEDIMENTO PER LA SUA
PREPARAZIONE

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

"Soluzione acquosa concentrata di tensioattivo anfotero, particolarmente betaina, e procedimento per la sua preparazione"

Di: Zschimmer & Schwarz Italiana S.p.A., nazionalità italiana, via Angelo Ariotto 1/C, 13038 Tricerro, Vercelli (Italia).

Inventori designati: Fabrizio GUALA; Elisabetta MERLO; Giovanni VILLA.

Depositata il: 19 Agosto 2009

* * *

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda una soluzione acquosa concentrata di tensioattivo anfotero, particolarmente betaina, e un procedimento per la sua preparazione.

I tensioattivi anfoteri presentano eccellenti proprietà schiumogene e detergenti, abbinate ad un'ottima compatibilità dermatologica e una capacità di diminuire il potere irritante dei tensioattivi anionici convenzionalmente impiegati in campo cosmetico, quali il sodio lauril/lauriletossi solfato. I tensioattivi anfoteri sono impiegati come materie prime per la preparazione sia di detergenti, quali ad

esempio detersivi per piatti, sia di prodotti cosmetici, quali ad esempio shampoo e bagni schiuma.

Fra i tensioattivi anfoteri, le alchil betaine, e particolarmente le alchil amidobetaine, hanno acquisito una importanza particolare dal punto di vista commerciale. Fra di esse, la più importante è senza dubbio la cocamidopropil betaina.

I tensioattivi anfoteri sono commercializzati sotto forma di soluzioni acquose concentrate. La tendenza in questo settore è quella di incrementare il più possibile la concentrazione in sostanza attiva delle soluzioni acquose da commercializzare. Esistono tuttavia dei limiti alla possibilità di incrementare la in sostanza attiva, poiché ad elevate concentrazioni le sostanze attive tendono a formare un gel lamellare estremamente viscoso e poco maneggevole. L'incremento della viscosità o la gelificazione possono altresì verificarsi durante lo stoccaggio. Per questo motivo le soluzioni acquose convenzionali di tensioattivi anfoteri, particolarmente alchilamido propil betaine, sono caratterizzate da una concentrazione intorno al 30% in materia attiva e al 35% come residuo secco.

Nella tecnica anteriore sono descritti vari tentativi per ottenere soluzioni acquose concentrate di betaine a bassa viscosità.

Il brevetto europeo EP 0560114 B1 descrive l'aggiunta di una quantità desiderata di acidi grassi liberi, eventualmente in combinazione con glicerolo. Tuttavia, gli acidi grassi sono additivi relativamente costosi e la loro presenza in un prodotto detergente o cosmetico non è sempre considerata accettabile, dal momento che di frequente gli acidi grassi si formano come residui della lavorazione, il che implica che possano essere imposti dei limiti alla loro concentrazione nel prodotto finito. Per di più, una sensibile riduzione della viscosità delle soluzioni di tensioattivo si osserva solo a valori di concentrazione di acidi grassi liberi superiori all'1% in peso.

Il brevetto US 5962708 si propone di ridurre la viscosità di una soluzione di betaine con l'aggiunta di acidi idrossicarbossilici o loro sali, più in particolare, citrato di sodio. Tali additivi sono ancora più costosi degli acidi grassi, il che rende questa soluzione tecnica molto poco attraente.

La domanda di brevetto US 20060110354 descrive l'uso di almeno un solfato, particolarmente sodio

solfato dallo 0,01% al 5% in peso. Tuttavia, anche i solfati sono considerati impurezze la cui presenza non è sempre desiderabile nelle formulazioni finite.

Scopo della presente invenzione è quindi quello di mettere a disposizione una soluzione acquosa concentrata di un tensioattivo anfotero, preferibilmente betaina, che non presenti gli inconvenienti della tecnica anteriore.

Questo ed altri scopi sono raggiunti tramite una soluzione acquosa concentrata di un tensioattivo anfotero come definita nel preambolo della rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto di comprendere urea ad una concentrazione dallo 0,01% al 5% in peso sul peso totale della soluzione.

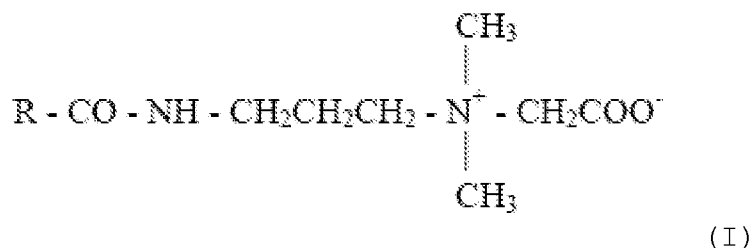
Ulteriori caratteristiche della soluzione secondo l'invenzione sono definite nelle annesse rivendicazioni dipendenti, che formano parte integrante della descrizione.

Gli inventori hanno sorprendentemente trovato che l'aggiunta di una piccola quantità di urea ad una soluzione acquosa concentrata di un tensioattivo anfotero è sufficiente per ridurre la viscosità a valori uguali o inferiori a 3000 cps, preferibilmente uguali o inferiori a 1000 cps (viscosità misurata con viscosimetro Brookfield a 20°C).

L'urea è aggiunta nella quantità adatta durante o dopo la sintesi del tensioattivo anfotero. La concentrazione di urea è variabile dallo 0,01% al 5% in peso, preferibilmente dallo 0,1% al 3% in peso, più preferibilmente dallo 0,1% al 0,5% in peso, sul peso totale della soluzione di tensioattivi.

In una forma di realizzazione preferita, il tensioattivo anfotero è scelto dal gruppo che consiste di alchil betaine, alchilamido betaine, aminopropionati, aminoglicinati, imidazolino betaine, sulfobetaine e qualsiasi loro miscela.

Più preferibilmente, le alchilamido betaine sono alchilamidopropil betaine di formula (I):



in cui R è un gruppo alchilico saturo o insaturo, lineare o ramificato, avente da 6 a 22 atomi di carbonio, o una miscela di gruppi alchilici saturi o insaturi, lineari o ramificati, aventi una media di 6 a 22 atomi di carbonio. Un significato preferito di R è il gruppo alchilico di acidi grassi

da cocco. La composizione media degli acidi grassi da cocco, derivati dall'olio di cocco, è specificamente descritta in US 5,354,906. Tale descrizione è qui incorporate mediante citazione.

Le soluzioni di alchilamido propil betaine di formula (I) contengono sali di elettroliti che neutralizzano le cariche e che sono preferibilmente scelti fra cloruri di metalli alcalini o alcalino terrosi oppure cloruri con altri cationi monovalenti (quali ad esempio Cu^+), divalenti (quali ad esempio Pb^{2+}), trivalenti (quali ad esempio Al^{3+}), polivalenti (quali ad esempio Sn^{4+} o NH_4^+) o con basi amminiche scelte tra trietanolammina, monoetanolammina, dietanolammina, monoisopropanolammina, triisopropanolammina, 2-aminobutanololo, aminoetilpropandiolo, arginino, lisina, ornitina, aminometilpropanolo, aminometilpropandiolo, 2-amino-2-idrossimetil-1,3-propandiolo. Tali sali di elettroliti possono essere utilizzati singolarmente o in miscela.

La concentrazione di tensioattivo anfotero nella soluzione acquosa concentrata dell'invenzione è preferibilmente compresa fra il 25% e il 60% in peso, più preferibilmente fra il 35% e il 48% in peso sul peso totale della soluzione.

Secondo un'ulteriore forma di realizzazione dell'invenzione, la soluzione acquosa concentrata di tensioattivo anfotero comprende sodio fosfato quale componente ulteriore o alternativo atto a ridurre la viscosità e ad impedire la gelificazione della soluzione durante lo stoccaggio. La concentrazione di sodio fosfato è variabile fra 0 e 5%, preferibilmente fra 0,01% e 5%, ancor più preferibilmente fra 0,1% e 3% ed ancor più preferibilmente fra 0,1% e 0,5% in peso sul peso totale della soluzione. Il sodio fosfato è impiegato sotto forma di Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 o qualunque loro combinazione. L'urea e il sodio fosfato possono essere impiegati separatamente l'uno dall'altro o in combinazione.

Una composizione preferita secondo l'invenzione comprende i seguenti ingredienti:

- tensioattivo anfotero (preferibilmente alchilamido propil betaine di formula (I)): dal 25% al 60% in peso;
- urea: dallo 0,01% al 5% in peso;
- sodio fosfato: dallo 0,01% al 5%; e
- acqua: fino a 100% in peso.

La soluzione acquosa dell'invenzione non include ulteriori sostanze attive. Possono tuttavia essere presenti residui della produzione, quali ad

esempio sali di elettroliti come menzionato in precedenza (particolarmente sodio cloruro) la cui quantità, se presenti, ammonta generalmente al 5-10% in peso, materie prime non reagite e piccole quantità di acidi grassi liberi o loro sali. La quantità di acidi grassi liberi o loro sali è mantenuta il più possibile a livelli minimi.

La soluzione acquosa dell'invenzione può essere acida, neutra o basica, il suo valore di pH essendo preferibilmente compreso fra 1 e 9.

Poiché il problema dell'incremento della viscosità in una soluzione acquosa concentrata di tensioattivo anfotero si riscontra soprattutto con soluzioni acide a $\text{pH} \leq 5$, l'impiego di urea per ridurre la viscosità risulta particolarmente vantaggioso con soluzioni aventi tali valori di pH. Conseguentemente, una forma di realizzazione preferita dell'invenzione è una soluzione acquosa concentrata di tensioattivo anfotero come definita in precedenza, avente un valore di pH compreso fra 1 e 5, più preferibilmente compreso fra 4,0 e 4,9. Ulteriori intervalli di pH preferiti sono i seguenti: da 4,0 a 4,5; da 4,0 a 4,4; da 4,0 a 4,3; da 4,0 a 4,2; e da 4,0 a 4,1.

Come indicato in precedenza, un vantaggio della presente invenzione consiste nel fatto che l'urea può essere aggiunta nel corso della reazione di sintesi del tensioattivo o, in alternativa, essa può essere aggiunta al tensioattivo già sintetizzato, in fase di messa a punto del prodotto finale. L'aggiunta di urea al tensioattivo già sintetizzato è da preferirsi nel caso in cui la viscosità del tensioattivo debba essere regolata ad un valore estremamente preciso. Il sodio fosfato è invece aggiunto al termine della reazione di sintesi del tensioattivo.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è quindi un procedimento secondo il preambolo della rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto di comprendere la sintesi di detto tensioattivo anfotero in presenza di una quantità di urea idonea a fornire una concentrazione dallo 0,01% al 5% in peso, preferibilmente dallo 0,1% al 3% in peso, preferibilmente dallo 0,1% al 0,5% in peso sul peso totale della soluzione.

In una forma di realizzazione alternativa, il procedimento dell'invenzione è caratterizzato dal fatto di comprendere l'aggiunta, a detto tensioattivo anfotero, di una quantità di urea

idonea a fornire una concentrazione dallo 0,01% al 5% in peso, preferibilmente dallo 0,1% al 3% in peso, preferibilmente dallo 0,1% al 0,5% in peso sul peso totale della soluzione.

Entrambe le forme di realizzazione del procedimento sopra descritte possono includere l'aggiunta, al tensioattivo anfotero, di una quantità di sodio fosfato idonea a fornire una concentrazione compresa fra 0 e 5% in peso, preferibilmente compresa fra 0,01% e 5% in peso, ancor più preferibilmente compresa fra 0,1% e 3% in peso ed ancor più preferibilmente compresa fra 0,1% e 0,5% in peso sul peso totale della soluzione.

Esempi di reazioni di sintesi del tensioattivo anfotero sono la quaternizzazione di amine grasse o amidoamine di acidi grassi con acidi alocarbossilici o loro sali, a dare alchil betaine o alchilamido betaine.

Gli esempi che seguono sono forniti a scopo meramente illustrativo e non limitativo della portata dell'invenzione come definita nelle annesse rivendicazioni.

Esempio 1

200 g (0,78 moli) di un acido grasso da cocco e 79,7 g (0,78 moli) di N,N-dimetil aminopropilamina

sono stati introdotti in un pallone da 2 litri a 4 colli dotato di termometro, condensatore, separatore d'acqua, tubo per aspirazione di azoto ed agitatore e sono stati riscaldati sotto azoto a 180°C. L'acqua di condensazione è stata continuamente rimossa. La reazione è durata fino a quando il valore di acido della miscela è sceso al di sotto di 5. L'eccesso di amina è stato poi rimosso sotto vuoto. In questo modo sono stati ottenuti 250 g di acido grasso di cocco amidopropil dimetilamina e sono stati portati con acqua ad una concentrazione di sostanza attiva del 45% in peso. Il prodotto ottenuto era praticamente solido.

Esempio 2

E' stato ripetuto l'Esempio 1, ad eccezione del fatto che la reazione dell'acido grasso da cocco con N,N-dimetil aminopropilamine è stata effettuata in presenza di 0,81 g (corrispondente a 0,3% in peso, in base alla composizione finale) di urea. La miscela è stata portata con acqua ad una concentrazione di sostanza attiva del 45% in peso con una viscosità Brookfield a 20°C pari a 210 cps.

Esempio 3

Quantitativi di 0,3% in peso e 0,5% di urea sono stati successivamente aggiunti ad una preparazione

acquosa di cocamidopropil betaina con una concentrazione di sostanza attiva del 45% in peso realizzata come descritto nell'Esempio 1. Sono poi stati determinati l'aspetto e la viscosità delle paste a 20°C. I risultati sono riportati in tabella 1.

Tabella 1

Aspetto e viscosità delle paste di cocamidopropil betaina	Quantità di urea aggiunta (% in peso)		
	0	0,3	0,5
Aspetto a 20°C	gel	liquido	liquido
Viscosità a 20°C	/	320 cps	305 cps

L'influenza del pH è stata altresì valutata sulla formulazione contenente 0,5% in peso di urea. I risultati sono riportati nella tabella 2.

Tabella 2

pH	4,2	4,6	4,9	5,5	7,0
Viscosità a 20°C (cps)	solido tende a separarsi	305	306	310	325

Esempio 4

Quantitativi di 0,3% in peso e 0,5% di Na_3PO_4 sono stati successivamente aggiunti ad una preparazione acquosa di cocamidopropil betaina con

una concentrazione di sostanza attiva del 45% in peso realizzata come da Esempio 1. Sono poi stati determinati l'aspetto e la viscosità delle paste a 20°C. I risultati sono riportati in tabella 3.

Tabella 3

Aspetto e viscosità delle paste di cocamidopropil betaina	Quantità di Na ₃ PO ₄ aggiunta (% in peso)		
	0	0,3	0,5
Aspetto a 20°C	gel	liquido	liquido
Viscosità a 20°C	/	360 cps	351 cps

L'influenza del pH è stata altresì valutata sulla formulazione contenente 0,5% in peso di Na₃PO₄. I risultati sono riportati in tabella 4.

Tabella 4

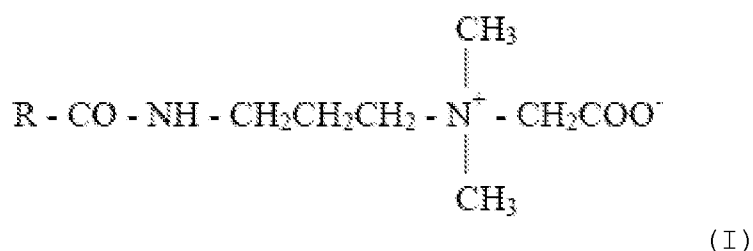
pH	4,2	4,6	4,9	5,5	7,0
Viscosità a 20°C (cps)	solido tende a separarsi	305	306	310	325

RIVENDICAZIONI

1. Soluzione acquosa concentrata di tensioattivo anfotero con viscosità inferiore o uguale a 3000 cps, preferibilmente inferiore o uguale a 1000 cps, misurata tramite viscosimetro Brookfield a 20°C, caratterizzata dal fatto di comprendere urea ad una concentrazione dallo 0,01% al 5% in peso sul peso totale della soluzione.

2. Soluzione acquosa concentrata secondo la rivendicazione 1, in cui il tensioattivo anfotero è scelto dal gruppo che consiste di alchil betaine, alchilamido betaine, aminopropionati, aminoglicinati, imidazolino betaine, sulfobetaine e loro miscele.

3. Soluzione acquosa concentrata secondo la rivendicazione 2, in cui le alchilamido betaine sono alchilamidopropil betaine di formula (I):



in cui R è un gruppo alchilico saturo o insaturo, lineare o ramificato, avente da 6 a 22

atomi di carbonio, o una miscela di gruppi alchilici saturi o insaturi, lineari o ramificati, aventi una media di 6 a 22 atomi di carbonio.

4. Soluzione acquosa concentrata secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 3, avente un pH compreso fra 1 e 9, preferibilmente fra 1 e 5, ancor più preferibilmente fra 4,0 e 4,9.

5. Soluzione acquosa concentrata secondo la rivendicazione 4, avente un pH compreso fra 4,0 e 4,5.

6. Soluzione acquosa concentrata secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 5, comprendente, in aggiunta o in alternativa all'urea, sodio fosfato ad una concentrazione compresa fra 0,01% e 5% in peso, più preferibilmente fra 0,1% e 3% in peso, ancor più preferibilmente fra 0,1% e 0,5% in peso sul peso totale della soluzione.

7. Soluzione acquosa concentrata secondo la rivendicazione 6, in cui il sodio fosfato è scelto dal gruppo che consiste di Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 e qualunque loro combinazione.

8. Soluzione acquosa concentrata secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 7, comprendente uno o più sali di elettroliti, preferibilmente ad

una concentrazione compresa fra 5% e 10% in peso sul peso totale della soluzione.

9. Soluzione acquosa concentrata secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 8, comprendente il tensioattivo anfotero ad una concentrazione dal 25% al 60% in peso, preferibilmente dal 35% al 48% in peso, sul peso totale della soluzione.

10. Soluzione acquosa concentrata secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 9, comprendente urea ad una concentrazione compresa fra 0,1% e 3% in peso, preferibilmente fra 0,1% e 0,5% in peso sul peso totale della soluzione.

11. Procedimento per la preparazione di una soluzione acquosa concentrata di tensioattivo anfotero avente viscosità inferiore o uguale a 3000 cps, misurata tramite viscosimetro Brookfield a 20°C, caratterizzato dal fatto di comprendere la sintesi di detto tensioattivo anfotero in presenza di una quantità di urea idonea a fornire una concentrazione dallo 0,01% al 5% in peso di urea sul peso totale della soluzione finale.

12. Procedimento per la preparazione di una soluzione acquosa concentrata di tensioattivo anfotero, avente viscosità misurata tramite viscosimetro Brookfield a 20°C inferiore o uguale a

3000 cps, caratterizzato dal fatto di comprendere provvedere il tensioattivo anfotero e aggiungere al tensioattivo anfotero una quantità di urea idonea a fornire una concentrazione dallo 0,01% al 5% in peso sul peso totale della soluzione finale.

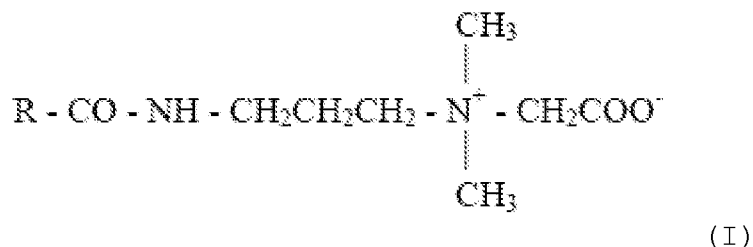
13. Procedimento secondo la rivendicazione 11 o 12, comprendente inoltre l'aggiunta, a detto tensioattivo anfotero, di una quantità di sodio fosfato idonea a fornire una concentrazione dallo 0,01% e 5% in peso sul peso totale della soluzione finale.

CLAIMS

1. A concentrated amphoteric surfactant aqueous solution with a viscosity lower than or equal to 3000 cps, preferably lower than or equal to 1000 cps, as measured with a Brookfield viscosimeter at 20°C, characterised in that it comprises urea at a concentration of from 0.01% to 5% by weight of the total weight of the solution.

2. The concentrated aqueous solution according to claim 1, wherein the amphoteric surfactant is selected from the group consisting of alkyl betaines, alkylamido betaines, aminopropionates, aminoglycinates, imidazolinum betaines, sulfobetaines and mixtures thereof.

3. The concentrated aqueous solution according to claim 2, wherein the alkylamido betaines are alkylamido propyl betaines of formula (I):



wherein R is linear or branched, saturated or unsaturated alkyl group having from 6 to 22 carbon

atoms, or a mixture of linear or branched, saturated or unsaturated alkyl groups having an average of 6 to 22 carbon atoms.

4. The concentrated aqueous solution according to any of claims 1 to 3, having a pH comprised between 1 and 9, preferably between 1 and 5, even more preferably between 4.0 and 4.9.

5. The concentrated aqueous solution according to claim 4, having a pH comprised between 4.0 and 4.5.

6. The concentrated aqueous solution according to any of claims 1 to 5, comprising, in addition or as an alternative to urea, sodium phosphate at a concentration comprised between 0.01% and 5% by weight, more preferably between 0.1% and 3% by weight, even more preferably between 0.1% and 0,5% by weight of the total weight of the solution.

7. The concentrated aqueous solution according to claim 6, wherein the sodium phosphate is selected from the group consisting of Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 and any combination thereof.

8. The concentrated aqueous solution according to any of claims 1 to 7, comprising one or more electrolyte salts, preferably at a concentration comprised between 5% and 10% by weight of the total weight of the solution.

9. The concentrated aqueous solution according to any of claims 1 to 8, comprising the amphoteric surfactant at a concentration of from 25% to 60% by weight, preferably of from 35% to 48% by weight, of the total weight of the solution.

10. The concentrated aqueous solution according to any of claims 1 to 9, comprising urea at a concentration comprised between 0.1% and 3% by weight, preferably between 0.1% and 0,5% by weight of the total weight of the solution.

11. A method of preparing a concentrated aqueous amphoteric surfactant solution having a viscosity lower than or equal to 3000 cps, as measured with a Brookfield viscosimeter at 20°C, characterised in that it comprises synthesizing said amphoteric surfactant in the presence of an amount of urea suitable to provide a concentration from 0.01% to 5% by weight of the total weight of the final solution.

12. A method of preparing a concentrated aqueous amphoteric surfactant solution having a viscosity lower than or equal to 3000 cps, as measured with a Brookfield viscosimeter at 20°C, characterised in that it comprises providing the amphoteric surfactant and adding to said amphoteric surfactant an amount of urea suitable to provide a

concentration from 0.01% to 5% by weight of the total weight of the final solution.

13. The method according to claim 11 or 12, further comprising adding to said amphoteric surfactant an amount of sodium phosphate suitable to provide a concentration from 0.01% to 5% by weight of the total weight of the final solution.