

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **032240**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.04.30

(21) Номер заявки
201790810

(22) Дата подачи заявки
2015.10.01

(51) Int. Cl. *C11D 3/00* (2006.01)
C11D 1/645 (2006.01)
C07C 213/00 (2006.01)
C11D 1/62 (2006.01)

(54) АКТИВНАЯ КОМПОЗИЦИЯ МЯГЧИТЕЛЯ ТКАНИ

(31) **14188042.7**

(32) **2014.10.08**

(33) **EP**

(43) **2017.12.29**

(86) **PCT/EP2015/072665**

(87) **WO 2016/055341 2016.04.14**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭВОНИК ДЕГУССА ГМБХ (DE)

(72) Изобретатель:
**Кёле Ханс-Йюрген (DE), Деклерк
Марк Йохан, Савейн Питер Ян Мария
(BE)**

(74) Представитель:
Носырева Е.Л. (RU)

(56) **WO-A1-2011120822**

(57) Активная композиция мягчителя ткани, содержащая в качестве компонента А по меньшей мере 50 вес.% сложного эфира бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты с молярным соотношением фрагментов жирной кислоты и аминных фрагментов от 1,5 до 1,99, средней длиной цепи фрагментов жирной кислоты от 16 до 18 атомов углерода и йодным числом фрагментов жирной кислоты, рассчитанным для свободной жирной кислоты, составляющим от 0,5 до 50, и в качестве компонента В сложный эфир (2-гидроксипропил)(1-метил-2-гидроксиэтил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты, содержащий такие же фрагменты жирной кислоты, что и компонент А, причем молярное соотношение компонента В и компонента А составляет от 0,05 до 0,20.

B1**032240****032240****B1**

Изобретение относится к активным композициям смягчителей тканей, имеющим хорошую смягчающую способность и обеспечивающим водные составы с хорошей стабильностью при хранении и высокой вязкостью.

Соли четвертичного аммония, имеющие два гидрофобных длинноцепочечных углеводородных остатка, находят широкое применение как активные компоненты смягчителей тканей. Соли четвертичного аммония алканоламинов, эстерифицированные в среднем двумя фрагментами жирных кислот на молекулу, обычно называемые сложными эфирами четвертичных аммониевых соединений, практически заменили ранее используемые алкильные четвертичные соединения аммония по причине их биоразлагаемости.

Для использования в смягчающих продуктах для цикла полоскания активная композиция смягчителя должна удовлетворять нескольким и в некоторых случаях противоречащим требованиям:

хорошая смягчающая способность с точки зрения мягкости на ощупь и способности ткани к повторному смачиванию, а также

хорошая стабильность при хранении в виде водной дисперсии с высокой дисперсной вязкостью.

Сложными эфирами четвертичных аммониевых соединений, которые находят наиболее широкое применение в данной области техники и которые в настоящее время задают стандарт смягчающей способности, являются сложные диэфиры метилтриэтанолламмония метилсульфата и жирных кислот и сложные диэфиры диметилдизетанолламмония хлорида и жирных кислот. Однако водные дисперсии этих активных компонентов смягчителей тканей характеризуются ограниченной стабильностью, и длительное хранение таких водных дисперсий при температурах, превышающих 40°C, обычно будет приводить к недопустимому возрастанию вязкости дисперсий или выпадению активного компонента смягчителя в осадок. Кроме того, эти активные компоненты смягчителей тканей нельзя транспортировать и перерабатывать в водные дисперсии без добавления растворителя ввиду их высоких температур плавления и высокой вязкости в расплавленном состоянии, а также ограниченных термо- и гидролитической стабильности активных компонентов смягчителей тканей. Вследствие этого обычно их доставляют и перерабатывают с содержанием этанола или изопропанола от 5 до 15 вес.%, что требует дополнительных мер предосторожности ввиду летучести и воспламеняемости растворителя.

В EP 0293955 A2 и EP 0302567 A2 раскрыты водные дисперсии смягчителей тканей, характеризующиеся высокой стабильностью при хранении и незначительным изменением вязкости в процессе хранения, а также раскрыт способ получения таких дисперсий. Эти композиции содержат сложный диэфир солей бис-(2-гидроксипропил)диалкиламмония и жирных кислот в виде субмикронных частиц в качестве активного компонента смягчителя ткани. Однако получение этих дисперсий требует переработки активного компонента смягчителя ткани в смеси с 5-50 вес.% C₁-C₄-одноатомного спирта. В примерах в качестве активного компонента смягчителя ткани применяют сложный диэфир бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония хлорида и пальмитиновой кислоты и в качестве растворителя применяют изопропанол.

В DE 2430140 C3 раскрыты сложные диэфиры солей бис-(2-гидроксипропил)диалкиламмония и жирных кислот для получения активных компонентов жидких смягчителей тканей. В примере 2 раскрыто получение сложного диэфира бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты в результате реакции сложного диэфира бис-(2-гидроксипропил)метиламина и жирной кислоты, причем жирная кислота имеет среднюю длину цепи от 19 до 20 атомов углерода и содержит 90 вес.% фрагментов ненасыщенных жирных кислот, с диметилсульфатом в молярном соотношении 1:1.

В EP 1018541 A1 раскрыты прозрачные композиции смягчителя ткани, содержащие сложный эфир четвертичного аммониевого соединения и растворитель на основе алкоксилированного фенола или C₃-C₆-спирта с разветвленной цепью. В примере 6 раскрыта композиция, содержащая сложный эфир бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты с молярным соотношением фрагментов жирной кислоты и аминных фрагментов 1,8, полученный из жирной кислоты со средней длиной цепи 18 атомов углерода и с йодным числом приблизительно 150. При получении этой композиции сложный эфир четвертичного аммониевого соединения в качестве активного компонента перерабатывается с добавлением 10 вес.% изопропанола, как раскрыто в абзаце [0026].

В WO 00/06678 раскрыты неполностью эстерифицированные четвертичные аммониевые соединения алканоламинов с разветвленными цепями, которые, как заявлено, имеют низкие температуры плавления и хорошую гидролитическую стабильность, и предложено оставлять в среднем одну гидроксильную группу алканолamina неэстерифицированной. В примере 50 раскрыт сложный эфир бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты, полученный путем кватеринизации сложного эфира бис-(2-гидроксипропил)метиламина и жирной кислоты с молярным соотношением фрагментов жирной кислоты и аминных фрагментов 1,26 и полученный из жирной кислоты с длиной цепи от 12 до 14 атомов углерода.

В DE 3608093 A1 описаны концентрированные водные композиции смягчителей тканей, содержащие сложный эфир четвертичного аммониевого соединения с двумя ацильными группами, его жирную кислоту или его щелочную соль в количестве от 1/70 до 1/3 от количества сложного эфира четвертичного аммониевого соединения и комбинацию растворителей, состоящую из воды, глицерина и дополнительного органического растворителя в общем количестве от 1/6 двойного количества сложного эфира чет-

вертичного аммониевого соединения. В примере 4 раскрыта композиция, содержащая 45 вес.% сложного диэфира бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и олеиновой кислоты, 1 вес.% натриевой соли жирной кислоты таллового масла, 11,5 вес.% воды, 11,5 вес.% глицерина, 17,5 вес.% 2-пропанола, 6 вес.% пропиленгликоля и 3 вес.% дипропиленгликоля.

Раскрытые в DE 2430140 C3, EP 1018541 A1 и WO 00/06678 сложные эфиры четвертичных аммониевых соединений в качестве активных компонентов имеют низкие температуры плавления, но обеспечивают недостаточную смягчающую способность вследствие высокой степени ненасыщенности фрагментов жирных кислот или высокого содержания компонента сложных моноэфиров четвертичных аммониевых соединений. С другой стороны, подобные сложные эфиры четвертичных аммониевых соединений, полученные из бис-(2-гидроксипропил)метиламина с низким содержанием сложного моноэфира четвертичных аммониевых соединений, полученного из жирных кислот с низкой степенью ненасыщенности, как раскрытая в EP 302567 A2, обеспечивают необходимую смягчающую способность, но демонстрируют высокие температуры плавления и высокие показатели вязкости в расплавленном состоянии и, следовательно, для транспортировки и переработки требуют добавления растворителя.

В WO 2011/120822 A1 раскрыты активные композиции мягчителя ткани, содержащие по меньшей мере 50 вес.% сложного эфира бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты с молярным соотношением фрагментов жирной кислоты и аминных фрагментов от 1,5 до 1,99, средней длиной цепи фрагментов жирной кислоты от 16 до 18 атомов и йодным числом фрагментов жирной кислоты, рассчитанным для свободной жирной кислоты, составляющим от 0,5 до 50 и от 0,5 до 5 вес.% жирной кислоты. Активные композиции мягчителя ткани могут дополнительно содержать незначительные количества сложных эфиров (2-гидроксипропил)(1-метил-2-гидроксиэтил)диметиламмония метилсульфата и жирных кислот, сложных эфиров бис-(1-метил-2-гидроксиэтил)диметиламмония метилсульфата и жирных кислот, сложных эфиров (2-гидроксипропил)(1-метил-2-гидроксиэтил)метиламина и жирных кислот и сложных эфиров бис-(1-метил-2-гидроксиэтил)метиламина и жирных кислот. Однако в WO 2011/120822 A1 не раскрыт какой-либо технический эффект, обусловленный присутствием этих второстепенных компонентов.

Обнаружено, что активные композиции мягчителя ткани на основе сложного эфира бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и жирных кислот, полученного из жирных кислот с конкретной длиной цепи и с конкретной степенью ненасыщенности и имеющего конкретное молярное соотношение фрагментов жирной кислоты и аминных фрагментов, обеспечивают водные дисперсии с улучшенной стабильностью при хранении и повышенной вязкостью, если они содержат конкретное количество сложного эфира (2-гидроксипропил)(1-метил-2-гидроксиэтил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты, содержащего такой же фрагмент жирной кислоты.

Таким образом, настоящее изобретение относится к активной композиции мягчителя ткани, содержащей в качестве компонента А по меньшей мере 50 вес.% сложного эфира бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты с молярным соотношением фрагментов жирной кислоты и аминных фрагментов от 1,5 до 1,99, средней длиной цепи фрагментов жирной кислоты от 16 до 18 атомов углерода и йодным числом фрагментов жирной кислоты, рассчитанным для свободной жирной кислоты, составляющим от 0,5 до 50, и в качестве компонента В сложный эфир (2-гидроксипропил)(1-метил-2-гидроксиэтил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты, имеющий такие же фрагменты жирной кислоты, что и компонент А, причем молярное соотношение компонента В и компонента А составляет от 0,05 до 0,20.

Изобретение также относится к способу получения таких композиций, включающему стадии осуществления реакции смеси, содержащей (2-гидроксипропил)(1-метил-2-гидроксиэтил)метиламин и бис-(2-гидроксипропил)метиламин в молярном соотношении от 0,05 до 0,20, с жирной кислотой, имеющей среднюю длину цепи от 16 до 18 атомов углерода и йодное число от 0,5 до 50, при молярном соотношении жирной кислоты и амина от 1,51 до 2,0, с удалением воды при температуре от 160 до 220°C до достижения кислотного числа реакционной смеси, которое находится в диапазоне от 1 до 10 мг КОН/г, и дополнительного осуществления реакции с диметилсульфатом при молярном соотношении диметилсульфата и амина от 0,90 до 0,97 и предпочтительно от 0,92 до 0,95 до достижения общего аминного числа реакционной смеси, которое находится в диапазоне от 1 до 8 мг КОН/г.

Активная композиция мягчителя ткани по настоящему изобретению содержит в качестве компонента А по меньшей мере 50 вес.% сложного эфира бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты. Использование соли метилсульфата неожиданно обеспечивает как более низкую температуру плавления композиции, так и лучшую устойчивость к гидролизу водной дисперсии композиции по сравнению с хлористой солью, используемой в EP 0293955 A2 и EP 0302567 A2.

Компонент А представляет собой смесь по меньшей мере одного сложного диэфира формулы $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{R})_2\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ и по меньшей мере одного сложного моноэфира формулы $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{R})\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$, где R представляет собой углеводородную группу фрагмента RCOO жирной кислоты. Компонент А имеет молярное соотношение фрагментов жирной кислоты и аминных фрагментов от 1,5 до 1,99, предпочтительно от 1,85 до 1,99. Указанное молярное соотношение является существенным для достижения одновременно хорошей смягчающей способности

и низкой температуры плавления композиции. Молярное соотношение в диапазоне от 1,85 до 1,99 обеспечивает хорошую смягчающую способность при отсутствии анионных поверхностно-активных веществ или при низких концентрациях таких поверхностно-активных веществ. Таким образом, активные композиции мягчителя ткани, имеющие такое молярное соотношение, применимы в получении мягчителей для цикла полоскания, предназначенных для применения при машинной стирке, когда после стирки белье несколько раз выполаскивается перед добавлением мягчителя для цикла полоскания. Молярное соотношение в диапазоне от 1,5 до менее чем 1,85 обеспечивает хорошую смягчающую способность в присутствии анионных поверхностно-активных веществ. Таким образом, активные композиции мягчителя ткани с таким молярным соотношением применимы для получения мягчителей тканей для применения в цикле полоскания, предназначенных для использования при машинной стирке, где мягчитель для цикла полоскания добавляют для полоскания немедленно после стирки.

Фрагмент жирной кислоты компонента А получают из смеси жирных кислот формулы RCOOH , где R представляет собой углеводородную группу. Углеводородная группа может быть разветвленной или неразветвленной и предпочтительно является неразветвленной.

Фрагмент жирной кислоты имеет среднюю длину цепи от 16 до 18 атомов углерода и йодное число, рассчитанное для свободной жирной кислоты, составляющее от 0,5 до 50. Средняя длина цепи составляет предпочтительно от 16,5 до 17,8 атомов углерода. Фрагмент жирной кислоты предпочтительно имеет йодное число от 1,0 до 50, более предпочтительно от 2 до 50, еще более предпочтительно от 5 до 40 и наиболее предпочтительно от 15 до 35. Средняя длина цепи рассчитывается на основании весовой доли отдельных жирных кислот в смеси жирных кислот. Для жирных кислот с разветвленной цепью длина цепи означает самую длинную цепь последовательно расположенных атомов углерода. Йодное число представляет собой количество йода в граммах, которое потребляется в ходе реакции двойных связей 100 г жирной кислоты, определенное по способу, описанному в ISO 3961. С целью обеспечения требуемых средней длины цепи и йодного числа, фрагмент жирной кислоты получают из смеси жирных кислот, содержащей как насыщенные, так и ненасыщенные жирные кислоты. Ненасыщенные жирные кислоты представляют собой предпочтительно мононенасыщенные жирные кислоты. Компонент А предпочтительно содержит менее 6 вес.% фрагментов полиненасыщенных жирных кислот. К примерам пригодных насыщенных жирных кислот относятся пальмитиновая кислота и стеариновая кислота. К примерам пригодных мононенасыщенных жирных кислот относятся олеиновая кислота и элаидиновая кислота. Соотношение цис- и транс-конфигурации двойных связей фрагментов ненасыщенных жирных кислот предпочтительно составляет более чем 55:45 и более предпочтительно более чем 65:35. Доля фрагментов полиненасыщенных жирных кислот может быть снижена путем выборочной точечной гидрогенизации, которая представляет собой гидрогенизацию, с помощью которой выборочно гидрогенизируют одну двойную связь в субструктуре $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, но не затрагивает двойные связи ненасыщенных углеводородных групп. Указанные средняя длина цепи и йодное число являются существенными для достижения одновременно хорошей смягчающей способности и низкой температуры плавления композиции. Если средняя длина цепи меньше 16 атомов углерода или йодное число выше 50, смягчающая способность будет неудовлетворительной, поскольку при средней длине цепи больше 18 атомов углерода температура плавления композиции может быть слишком высокой.

Фрагмент жирной кислоты может быть получен из жирных кислот природного или синтетического происхождения и предпочтительно получается из жирных кислот природного происхождения, наиболее предпочтительно из жирных кислот растительного происхождения. Требуемое йодное число может быть обеспечено путем использования смеси жирных кислот природного происхождения, которая уже характеризуется таким йодным числом, например жирная кислота таллового масла. В качестве альтернативы, требуемое йодное число может быть обеспечено за счет частичной гидрогенизации смеси жирных кислот или смеси триглицеридов, характеризующейся более высоким йодным числом. В еще одном, предпочтительном, варианте осуществления требуемое йодное число обеспечивается путем смешивания смеси жирных кислот с более высоким йодным числом со смесью насыщенных жирных кислот. Смесью насыщенных жирных кислот может быть получена или за счет гидрогенизации смеси жирных кислот, содержащей ненасыщенные жирные кислоты, или из смеси гидрогенизированных триглицеридов, таких как гидрогенизированное растительное масло.

Активная композиция мягчителя ткани по настоящему изобретению дополнительно содержит в качестве компонента В сложный эфир (2-гидроксипропил)(1-метил-2-гидроксиэтил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты с теми же самыми фрагментами жирных кислот, что и компонент А.

Компонент В предпочтительно представляет собой смесь по меньшей мере одного сложного диэфира формулы $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{R})(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{R})\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$, по меньшей мере одного сложного моноэфира формулы $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH})(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{R})\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ и по меньшей мере одного сложного моноэфира формулы $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{R})(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$, где R представляет собой углеводородную группу такого же фрагмента RCOO жирной кислоты, что содержится в компоненте А.

Активная композиция мягчителя ткани по настоящему изобретению предпочтительно содержит компоненты А и В общим количеством от 85 до 99 вес.%.

Активная композиция мягчителя ткани по настоящему изобретению может дополнительно содержать жирную кислоту в дополнение к компонентам А и В. Композиция предпочтительно содержит от 0,5 до 5%, более предпочтительно от 2 до 5 вес.% жирной кислоты. Жирная кислота может присутствовать как свободная жирная кислота или в форме соли жирной кислоты с некатернизованными сложными эфирами бис-(2-гидроксипропил)метиламина. Активная композиция мягчителя ткани предпочтительно содержит смесь жирных кислот, которая предпочтительно имеет природное происхождение, и наиболее предпочтительно растительное происхождение. Наиболее предпочтительно фрагменты жирных кислот компонента А получают из тех же жирных кислот, которые присутствуют в композиции в количестве от 0,5 до 5 вес.%. Присутствие дополнительной жирной кислоты обеспечивает низкую температуру плавления композиции без ухудшения стабильности при хранении в виде водной дисперсии. За счет регулирования количества жирной кислоты в заявленном диапазоне могут быть получены композиции по настоящему изобретению, имеющие низкие показатели вязкости в расплавленном состоянии без использования какого-либо растворителя или разбавителя. Такие композиции обеспечивают возможность получения водных дисперсий мягчителей для цикла полоскания, не содержащих растворителя или содержащих минимальное количество растворителя.

Активная композиция мягчителя ткани по настоящему изобретению предпочтительно содержит менее чем 2 вес.% и более предпочтительно менее чем 0,5 вес.% воды. Композиции, имеющие такое низкое содержание воды, проявляют улучшенную стабильность при хранении в расплавленном состоянии и, следовательно, могут храниться и доставляться в виде жидкостей без ухудшения качества продукта. Композиции, содержащие большее количество воды, имеют намного более высокую вязкость в расплавленном состоянии, и, следовательно, их сложнее переработать в водную дисперсию.

Активная композиция мягчителя ткани по настоящему изобретению предпочтительно содержит менее чем 10 вес.%, более предпочтительно менее чем 1 вес.% растворителей с температурой воспламенения менее чем 20°C.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения активная композиция мягчителя ткани по настоящему изобретению содержит до 9,9 вес.%, предпочтительно до 5 вес.% по меньшей мере одного растворителя, выбранного из глицерина, этиленгликоля, пропиленгликоля, дипропиленгликоля и C₁-C₄-алкиловых моноэфиров этиленгликоля, пропиленгликоля и дипропиленгликоля. К примерам пригодных моноэфиров гликолей и C₁-C₄-алкилов относятся 2-метоксиэтанол, 2-этоксиэтанол, 2-бутоксиэтанол, 1-метокси-2-пропанол, монометиловый эфир дипропиленгликоля и монобутиловый эфир дипропиленгликоля. Композиции в соответствии с этим вариантом осуществления обеспечивают преимущество, которое заключается в низкой вязкости в расплавленном состоянии и реологии расплава, близкой к ньютоновской, т.е. при сопротивлении сдвигу наблюдается незначительное изменение вязкости.

В другом варианте осуществления активная композиция мягчителя ткани по настоящему изобретению содержит от 2 до 8 вес.% триглицеридов жирных кислот со средней длиной цепи фрагментов жирных кислот от 10 до 14 атомов углерода и йодным числом, рассчитанным для свободной жирной кислоты, от 0 до 15. Композиции в соответствии с этим вариантом осуществления также обеспечивают преимущество, заключающееся в низкой вязкости в расплавленном состоянии и реологии расплава, близкой к ньютоновской, т.е. при сдвиге наблюдается незначительное изменение вязкости.

В предпочтительном альтернативном варианте осуществления количество растворителей, присутствующих в активной композиции мягчителя ткани, составляет менее чем 5 вес.%, более предпочтительно менее чем 1 вес.%. Композиции, соответствующие этому варианту осуществления, могут быть дополнительно обработаны с переходом в расплавленное состояние для обеспечения водных дисперсий, не содержащих растворителя.

В дополнение к компонентам А и В, а также необязательно растворителя активная композиция мягчителя ткани по настоящему изобретению может предпочтительно дополнительно содержать от 1,5 до 10 вес.% сложного эфира бис-(2-гидроксипропил)метиламина и жирной кислоты, содержащего такие же фрагменты жирных кислот, что и компонент А. Сложный эфир бис-(2-гидроксипропил)метиламина и жирной кислоты преимущественно представляет собой смесь по меньшей мере одного сложного диэфира формулы $(CH_3)_2N(CH_2CH(CH_3)OC(=O)R)_2$ и по меньшей мере одного сложного моноэфира формулы $(CH_3)_2N(CH_2CH(CH_3)OH)(CH_2CH(CH_3)OC(=O)R)$. Если активная композиция мягчителя ткани дополнительно содержит жирную кислоту, часть сложного эфира бис-(2-гидроксипропил)метиламина и жирной кислоты может присутствовать в форме соли. Такие соли имеют структуру $HN^+(CH_3)(CH_2CH(CH_3)OC(=O)R)_2RCOO^-$ или $HN^+(CH_3)(CH_2CH(CH_3)OH)(CH_2CH(CH_3)OC(=O)R)RCOO^-$. Присутствие сложного эфира бис-(2-гидроксипропил)метиламина и жирной кислоты в указанном количестве дополнительно снижает температуру плавления композиции, не ухудшая смягчающую способность и стабильность при хранении в водной дисперсии. В этом варианте осуществления композиция может дополнительно содержать сложный эфир (2-гидроксипропил)(1-метил-2-гидроксиэтил)метиламина и жирной кислоты, который предпочтительно представляет собой смесь по меньшей мере одного сложного диэфира формулы $(CH_3)_2N(CH_2CH(CH_3)OC(=O)R)(CH(CH_3)CH_2OC(=O)R)$, по меньшей мере одного сложного моноэфира формулы $(CH_3)_2N(CH_2CH(CH_3)OH)(CH(CH_3)CH_2OC(=O)R)$ и по меньшей мере одного сложного моноэфира формулы $(CH_3)_2N(CH_2CH(CH_3)OC(=O)R)(CH(CH_3)CH_2OH)$.

Активная композиция мягчителя ткани по настоящему изобретению может также дополнительно содержать незначительные количества сложных эфиров бис-(1-метил-2-гидроксиэтил)диметиламмония метилсульфата и жирных кислот и сложных эфиров бис-(1-метил-2-гидроксиэтил)метиламина и жирных кислот.

Активная композиция мягчителя ткани по настоящему изобретению пригодна для снабжения активного компонента мягчителя ткани от производителя солей четвертичного аммония производителю потребительских продуктов и для дальнейшей переработки в потребительские продукты, такие как мягчитель ткани для цикла полоскания или салфетки, пропитанные мягчителем ткани для использования в цикле сушки. Активная композиция мягчителя ткани является стабильной и сохранной при транспортировке, хранении и последующей переработке, а композиции с низким содержанием воды особенно стабильны в отношении гидролиза сложных эфиров. Высокая концентрация активного компонента мягчителя ткани в композиции снижает транспортные расходы.

Активная композиция мягчителя ткани может быть переработана в мягчитель ткани для цикла полоскания путем диспергирования расплавленной активной композиции мягчителя ткани в горячей воде или в горячем водном растворе с последующим охлаждением, добавления дополнительных компонентов, таких как, например, электролит, краситель, отдушка, загуститель или противовспениватель, до или после диспергирования активной композиции мягчителя ткани. Активная композиция мягчителя ткани может быть переработана в салфетку для использования в цикле сушки путем добавления дополнительных компонентов, таких как, например, отдушка, к расплавленной активной композиции мягчителя ткани, пропитывания листового материала полученной смесью, охлаждения и нарезания пропитанного листового материала в соответствии с желаемым размером.

Активная композиция мягчителя ткани по изобретению может быть получена путем осуществления реакции смеси аминов, содержащей (2-гидроксипропил)(1-метил-2-гидроксиэтил)метиламин и бис-(2-гидроксипропил)метиламин в молярном соотношении от 0,05 до 0,20, с жирной кислотой, имеющей среднюю длину цепи от 16 до 18 атомов углерода и йодное число от 0,5 до 50, в молярном соотношении жирной кислоты и амина от 1,51 до 2,0, и кватернизации полученного продукта с диметилсульфатом. Смеси аминов, содержащие (2-гидроксипропил)(1-метил-2-гидроксиэтил)метиламин и бис-(2-гидроксипропил)метиламин в пригодных молярных отношениях, могут быть получены путем осуществления реакции метиламина с пропиленоксидом в соответствующих условиях проведения реакции, и они доступны в продаже от компании BASF и от компании Lanxess.

Активную композицию мягчителя ткани по настоящему изобретению предпочтительно получают в соответствии со способом по изобретению, включающим стадии осуществления реакции смеси, содержащей (2-гидроксипропил)(1-метил-2-гидроксиэтил)метиламин и бис-(2-гидроксипропил)метиламин в молярном соотношении от 0,05 до 0,20, с жирной кислотой, имеющей среднюю длину цепи от 16 до 18 атомов углерода и йодное число от 0,5 до 50, при молярном соотношении жирной кислоты и амина от 1,51 до 2,0, с удалением воды при температуре от 160 до 220°C до достижения кислотного числа реакционной смеси, которое находится в диапазоне от 1 до 10 мг КОН/г, и дальнейшего осуществления реакции с диметилсульфатом при молярном соотношении диметилсульфата и амина от 0,90 до 0,97 и предпочтительно от 0,92 до 0,95 до достижения общего аминного числа реакционной смеси, которое находится в диапазоне от 1 до 8 мг КОН/г.

На первой стадии способа по настоящему изобретению осуществляют реакцию смеси аминов с жирной кислотой при молярном соотношении жирной кислоты и амина от 1,51 до 2,0, предпочтительно от 1,86 до 2,0, с удалением воды. Реакция протекает при температуре от 160 до 220°C. Воду из реакционной смеси предпочтительно удаляют путем дистилляции. Во время протекания реакции давление предпочтительно снижают от давления окружающей среды до давления в диапазоне от 100 до 5 мбар для интенсификации удаления воды. Первая стадия может протекать в присутствии кислого катализатора, который предпочтительно используют в количестве от 0,05 до 0,2 вес.%. К пригодным кислым катализаторам относятся метансульфоновая кислота, п-толуолсульфоновая кислота и фосфорноватистая кислота. Реакция протекает до достижения реакционной смесью кислотного числа, которое находится в диапазоне от 1 до 10 мг КОН/г. Кислотное число определяют путем титрования стандартизованным щелочным раствором в соответствии с ISO 660 и рассчитывают в мг КОН на грамм образца. После этого реакция может быть остановлена путем охлаждения до температуры ниже 80°C во избежание дальнейшего реагирования жирной кислоты и сохранения непрореагировавшей жирной кислоты в итоговом продукте.

На второй стадии способа по настоящему изобретению полученная на первой стадии реакционная смесь реагирует с диметилсульфатом при молярном соотношении диметилсульфата и амина от 0,90 до 0,97 и предпочтительно от 0,92 до 0,95. Реакция предпочтительно протекает при температуре от 60 до 100°C. Реакция протекает до достижения общего аминного числа реакционной смеси, которое находится в диапазоне от 1 до 8 мг КОН/г. Общее аминное число определяется путем безводного титрования перхлорной кислотой в соответствии с методикой Tf 2a-64 Американского общества химиков масложировой промышленности и рассчитывается в мг КОН на г образца.

Способ по настоящему изобретению обеспечивает преимущество, состоящее в обеспечении активной композиции мягчителя ткани по настоящему изобретению, которая содержит компоненты А и В и

жирную кислоту в свободном состоянии, при этом не требуется какая-либо стадия в дополнение к стадиям образования сложных эфиров и образования четвертичных аммониевых соединений.

Настоящее изобретение проиллюстрировано ниже следующими примерами, которые, однако, не предназначены для ограничения объема настоящего изобретения каким-либо способом.

Примеры

Пример 1.

К 1372 г (4,98 моль) частично гидрогенизированной жирной кислоты растительного происхождения с йодным числом 19,5 и средней длиной цепи фрагментов жирной кислоты 17,3 добавляли 0,2-50 вес.% фосфорноватистой кислоты в реакторе с электрическим подогревом, оснащенный термометром, механической мешалкой и ректификационной колонной. При перемешивании добавляли 380 г (2,58 моль) смеси аминов, содержащей 93 вес.% бис-(2-гидроксипропил)метиламина и 7 вес.% (2-гидроксипропил)-(1-метил-2-гидроксиэтил)метиламина. Полученную смесь нагревали с перемешиванием до 190°C и выдерживали при этой температуре в течение 4 ч при давлении окружающей среды, воду отгоняли через ректификационную колонну. Далее давление снижали до 10 мбар и смесь дополнительно перемешивали при 190°C, воду удаляли с помощью вакуумного насоса до достижения реакционной смесью кислотного числа 6,7 мг КОН/г.

Далее полученную смесь охлаждали до 70°C, добавляли 299,7 г (2,37 моль) диметилсульфата и полученную смесь перемешивали в течение 2 ч при температуре от 70 до 90°C.

Полученная активная композиция для мягчителя ткани при 90°C представляла собой вязкую жидкость с общим аминным числом 4,8 мг КОН/г. Анализ с применением HPLC (колонка SCX Spherisorb® от Waters метанол в качестве элюента с буферным раствором триэтиламина муравьиной кислоты, RI-детекция) показал, что сложный эфир бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты состоял на 8,2% из сложного моноэфира и на 91,8% из сложного диэфира (процентное соотношение отн. площадей). ¹³C ЯМР-спектры композиции показали, что сложный моноэфир бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты, сложный диэфир бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты и сложный диэфир (2-гидроксипропил)-(1-метил-2-гидроксиэтил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты находятся в молярном соотношении 0,14:0,75:0,11.

Пример 2 (сравнительный пример).

К раствору 176,6 г (1,2 моль) бис-(2-гидроксипропил)метиламина в 2500 г дихлорметана добавляли 237 г (2,34 моль) триэтиламина. По капле при перемешивании и охлаждении для поддержания температуры в диапазоне от 40 до 45°C добавляли 690 г (2,34 моль) хлорида жирной кислоты, полученного из жирной кислоты, использованной в примере 1. Смесь перемешивали еще 12 ч при той же температуре, охлаждали до температуры окружающей среды и добавляли 4000 г дихлорметана. Полученный раствор промывали несколько раз насыщенным водным раствором NaCl, водным раствором Ca(OH)₂ и 50 вес.% водного раствора K₂CO₃ и сушили Na₂SO₄. Дихлорметан отгоняли и получали 628 г смеси сложного эфира с аминным числом 2,3 мг КОН/г.

К смеси сложного эфира с амином при температуре от 65 до 90°C добавляли 108,5 г (0,86 моль) диметилсульфата и полученную смесь перемешивали выдерживали в течение 2 ч при этой температуре.

Полученная активная композиция для мягчителя ткани представляла собой при 90°C вязкую жидкость с общим аминным числом 5,5 мг КОН/г. Анализ с применением HPLC показал, что сложный эфир бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты состоит на 6,2% из сложного моноэфира и на 93,8% из сложного диэфира (процентное соотношение отн. площадей). ¹³C ЯМР-спектры композиции показали наличие сложного моноэфира бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты и сложного диэфира бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты в молярном соотношении 0,084:0,916, но не показали наличие сложного эфира (2-гидроксипропил)-(1-метил-2-гидроксиэтил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты.

Пример 3 (сравнительный пример).

Пример 2 повторяли с использованием 95,5 вес.% бис-(2-гидроксипропил)метиламина и 4,5 вес.% (2-гидроксипропил)-(1-метил-2-гидроксиэтил)метиламина вместо бис-(2-гидроксипропил)метиламина отдельно. Получали 641 г смеси сложного эфира и амина с кислотным числом 2,6 мг КОН/г и осуществляли реакцию с 107,1 г (0,85 моль) диметилсульфата в соответствии с примером 2.

Полученная активная композиция для мягчителя ткани при 90°C представляла собой вязкую жидкость с общим аминным числом 5,9 мг КОН. ¹³C ЯМР-спектры композиции показали, что сложный моноэфир бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты, сложный диэфир бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты и сложный диэфир (2-гидроксипропил)-(1-метил-2-гидроксиэтил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты находятся в молярном соотношении 0,10:0,86:0,04.

Пример 4.

Мягчитель ткани для использования в цикле полоскания, содержащий 7,7 вес.% активной композиции для мягчителя ткани примера 1, 0,044 вес.% муравьиной кислоты, 0,01 вес.% HCl, 0,02 вес.% CaCl₂, 0,007 вес.% моноватриевой соли гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновой кислоты (NaHEDP), 0,1 вес.% по-

лидиметилсилоксановой противовспенивающей эмульсии Dow Corning® MP-10, 2,4 вес.% отдушки, менее чем 0,1 вес.% красителя и остальную часть воды, готовили, как описано ниже.

Активную композицию для мягчителя ткани, предварительно нагретую до 85°C, добавляли с перемешиванием с помощью турбинной мешалки Раштона к смеси воды, муравьиной кислоты, HCl, CaCl₂ и NaHEDP, выдерживаемой при 63-64°C. Полученную дисперсию охлаждали до комнатной температуры и при перемешивании с помощью мешалки с большими сдвиговыми усилиями при 8000 мин⁻¹ в течение 15 с добавляли дополнительные компоненты.

Полученный мягчитель ткани для цикла полоскания имел вязкость 742 мПа·с, определенную через 24 ч с помощью вискозиметра Brookfield® DV-E при температуре 20°C и скорости вращения 60 мин⁻¹.

Пример 5 (сравнительный пример).

Пример 4 повторяли с использованием активной композиции для мягчителя ткани из примера 2.

Полученный мягчитель ткани для цикла полоскания имел вязкость 49 мПа·с.

Пример 6 (сравнительный пример).

Пример 4 повторяли с использованием активной композиции для мягчителя ткани из примера 3.

Полученный мягчитель ткани для цикла полоскания имел вязкость 281 мПа·с.

Пример 7.

Пример 4 повторяли с использованием 5,2 вес.% активной композиции для мягчителя ткани примера 1, 0,045 вес.% муравьиной кислоты, 0,01 вес.% HCl, 0,02 вес.% CaCl₂, 0,007 вес.% моновалентной соли гидроксизтилен-1,1-дифосфоновой кислоты (NaHEDP), 0,1 вес.% полидиметилсилоксановой противовспенивающей эмульсии Dow Corning® MP-10, 2,2 вес.% отдушки, 0,03 вес.% катионного загустителя Rheovis® CDE на основе акрилового полимера, полученного от компании BASF, менее чем 0,1 вес.% красителя и остальную часть воды.

Полученный мягчитель ткани для цикла полоскания имел вязкость 44 мПа·с. После хранения в течение 3 недель при температуре 20°C разделения фаз не наблюдали.

Пример 8 (сравнительный пример).

Пример 7 повторяли с использованием активной композиции для мягчителя ткани из примера 2.

Полученный мягчитель ткани для цикла полоскания имел вязкость 13 мПа·с. При хранении в течение 3 недель при температуре 20°C происходило разделение фаз.

Пример 9 (сравнительный пример).

Пример 7 повторяли с использованием активной композиции для мягчителя ткани из примера 3.

Полученный мягчитель ткани для цикла полоскания имел вязкость 29 мПа·с. После хранения в течение 3 недель при температуре 20°C разделения фаз не наблюдали.

Примеры 3-9 демонстрируют, что мягчитель ткани для цикла полоскания, полученный из активной композиции для мягчителя ткани по настоящему изобретению, имеет высокую вязкость и улучшенную стабильность при хранении по сравнению с мягчителем ткани для цикла полоскания, полученным из активной композиции для мягчителя ткани, содержащей только компонент А и не содержащей компонент В, или содержащей компоненты А и В в молярном соотношении компонента В и компонента А менее 0,05.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Активная композиция мягчителя ткани, содержащая:

а) в качестве компонента А по меньшей мере 50 вес.% активной композиции мягчителя ткани сложного эфира бис-(2-гидроксипропил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты с молярным соотношением фрагментов жирной кислоты и аминных фрагментов от 1,5 до 1,99, средней длиной цепи фрагментов жирной кислоты от 16 до 18 атомов углерода и йодным числом фрагментов жирной кислоты, рассчитанным для свободной жирной кислоты, составляющим от 0,5 до 50; и

б) в качестве компонента В сложный эфир (2-гидроксипропил)(1-метил-2-гидроксизтил)диметиламмония метилсульфата и жирной кислоты, содержащий такие же фрагменты жирной кислоты, что и компонент А,

при этом молярное соотношение компонента В и компонента А составляет от 0,05 до 0,20.

2. Активная композиция мягчителя ткани по п.1, отличающаяся тем, что молярное соотношение фрагментов жирной кислоты и аминных фрагментов составляет от 1,85 до 1,99.

3. Активная композиция мягчителя ткани по п.1 или 2, отличающаяся тем, что йодное число фрагментов жирной кислоты, рассчитанное для свободной жирной кислоты, составляет от 5 до 40, предпочтительно от 15 до 35.

4. Активная композиция мягчителя ткани по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что общее количество компонентов А и В составляет от 85 до 99 вес.%.

5. Активная композиция мягчителя ткани по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что компонент А содержит менее чем 6 вес.% фрагментов полиненасыщенной жирной кислоты.

6. Активная композиция мягчителя ткани по любому из пп.1-5, отличающаяся тем, что соотношение цис- и транс-конфигурации двойных связей фрагментов ненасыщенной жирной кислоты компонента

А превышает 55:45.

7. Активная композиция мягчителя ткани по любому из пп.1-6, содержащая менее чем 2 вес.% и предпочтительно менее чем 0,5 вес.% воды.

8. Активная композиция мягчителя ткани по любому из пп.1-7, содержащая менее чем 10 вес.% и предпочтительно менее чем 1 вес.% растворителей с температурой воспламенения менее чем 20°C.

9. Активная композиция мягчителя ткани по любому из пп.1-8, дополнительно содержащая до 9,9 вес.% по меньшей мере одного растворителя, выбранного из глицерина, этиленгликоля, пропиленгликоля, дипропиленгликоля и C₁-C₄-алкиловых моноэфиров этиленгликоля, пропиленгликоля и дипропиленгликоля.

10. Активная композиция мягчителя ткани по любому из пп.1-9, дополнительно содержащая от 2 до 8 вес.% триглицерида жирной кислоты со средней длиной цепи фрагментов жирной кислоты от 10 до 14 атомов углерода и йодным числом, рассчитанным для свободной жирной кислоты, составляющим от 0 до 15.

11. Активная композиция мягчителя ткани по любому из пп.1-10, дополнительно содержащая от 1,5 до 10 вес.% сложного эфира бис-(2-гидроксипропил)метиламина и жирной кислоты, содержащего такие же фрагменты жирной кислоты, что и компонент А.

12. Способ получения композиции мягчителя ткани по п.1, включающий стадии:

а) осуществление реакции смеси, содержащей (2-гидроксипропил)(1-метил-2-гидроксиэтил)метиламин и бис-(2-гидроксипропил)метиламин в молярном соотношении от 0,05 до 0,20, с жирной кислотой, имеющей среднюю длину цепи от 16 до 18 атомов углерода и йодное число от 0,5 до 50, при молярном соотношении жирной кислоты и амина от 1,51 до 2,0, с удалением воды при температуре от 160 до 220°C до достижения кислотного числа реакционной смеси, которое находится в диапазоне от 1 до 10 мг КОН/г; и

б) осуществление реакции продукта, полученного на стадии а), с диметилсульфатом при молярном соотношении диметилсульфата и амина от 0,90 до 0,97 до достижения общего аминного числа реакционной смеси, которое находится в диапазоне от 1 до 8 мг КОН/г.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что молярное соотношение диметилсульфата и амина на стадии б) составляет от 0,92 до 0,95.

14. Способ по п.12, отличающийся тем, что молярное соотношение жирной кислоты и амина составляет от 1,86 до 2,0.

