

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 911 598**

51 Int. Cl.:

A61K 8/46 (2006.01)
A61K 8/19 (2006.01)
A61K 8/25 (2006.01)
A61K 8/44 (2006.01)
A61K 8/60 (2006.01)
A61Q 19/00 (2006.01)
C07C 309/17 (2006.01)
C11D 1/28 (2006.01)
C11D 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2018** **PCT/EP2018/063288**
87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2018** **WO18219705**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2018** **E 18725241 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.02.2022** **EP 3630056**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de disal de color claro**

30 Prioridad:

29.05.2017 EP 17173256

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.05.2022

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

BRUNN, CLAUDIA;
BEHLER, ANSGAR;
ESKUCHEN, RAINER;
RATHS, HANS-CHRISTIAN y
HOEFENER, TOBIAS

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 911 598 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de disal de color claro

Ambito de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de composiciones acuosas de color claro de tensioactivo, con un contenido de disales de ácido alfasulfograso.

Estado de la técnica

10 Los tensioactivos aniónicos pertenecen a los compuestos con actividad de superficie más ampliamente diseminados y son usados en, aparte de detergentes y agentes de limpieza, de manera diversa también en el campo de los cosméticos. Los tensioactivos aniónicos usuales, como se usan sobre todo en los cosméticos, son las sales de alquilétersulfatos (alquilpoliétersulfatos, poliglicoletersulfatos de alcohol graso, abreviados también como etersulfatos). Se distinguen por un fuerte poder de formación de espuma, elevada fuerza limpiadora, baja sensibilidad a la dureza y la grasa, y encuentran frecuentemente para la fabricación de productos cosméticos, como por ejemplo champús para el cabello, baños de espuma o para ducha, pero también en detergentes para lavado manual de vajillas.

15 Para muchas aplicaciones actuales, a los tensioactivos aniónicos se imponen, aparte de un buen efecto de actividad superficial, otros requerimientos. En particular, en los cosméticos es necesaria una elevada compatibilidad dermatológica. Además, por regla general, se desean un buen poder de formación de espuma y una característica sensorial agradable de la misma. Además, existe la necesidad por tensioactivos aniónicos que puedan ser fabricados, al menos parcialmente, a partir de fuentes biogénicas y en especial también materias primas renovables. Los tensioactivos que satisfacen de manera sobresaliente este requerimiento, son las disales de ácido alfasulfograso, como son accesibles por ejemplo mediante sulfonación de ácidos grasos con trióxido de azufre gaseoso, junto con subsiguiente neutralización.

20 La sulfonación de ácidos grasos saturados para la fabricación de ácidos alfasulfograsos es conocida en la literatura desde hace tiempo. Típicamente, la sulfonación ocurre por reacción de ácidos grasos con trióxido de azufre gaseoso. Sin embargo, los productos obtenibles al respecto tienen color oscuro y en esta forma son utilizables sólo de manera limitada.

25 Diferentes documentos de patente se ocupan de la optimización de las condiciones de sulfonación, para reducir tanto como sea a priori la formación primaria de vehículos de color, véase por ejemplo el documento DE 4224735 y los documentos citados allí. El mejoramiento del color primario solamente, no conduce sin embargo todavía a un color aceptable del producto. De este modo, pueden suministrarse solamente productos que puedan ser blanqueados mejor. Sin embargo, siempre es necesario un tratamiento posterior en forma de un blanqueo.

30 Se sabe que el blanqueo de los productos de sulfonación de ésteres de ácidos grasos puede ser ejecutado mediante peróxido de hidrógeno, en el que el blanqueo es realizado total o parcialmente con los ácidos sulfónicos crudos ácidos aún no neutralizados (véase por ejemplo los documentos DE 1179931, DE1234709, DE3319591). Sin embargo, estudios del solicitante han mostrado que esto no puede ser transferido sin más al blanqueo de los productos de sulfonación de ácidos grasos, porque en un blanqueo de los productos ácidos de sulfonación no neutralizados de ácidos grasos, ocurre una gelificación.

A partir del documento DE 4235139 y DE 4203797 se conocen previamente otros procedimientos de blanqueo.

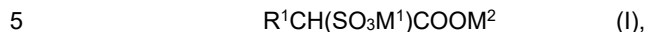
40 Estudios del solicitante han mostrado además que un blanqueo de la pasta acuosa neutralizada de los productos de sulfonación de ácidos grasos, que es ejecutado a un valor de pH de 7 o menos con peróxido de hidrógeno, no alcanzan un color aceptable del producto. Un color aceptable de producto requirió el uso de cantidades muy grandes de peróxido de hidrógeno, un prolongado tiempo de proceso, así como unos elaborados vigilancia y control del proceso, en particular para evitar la formación incontrolable de espuma, y además conduce a una dilución indeseada, es decir, entrada de agua en el producto.

Descripción de la invención

45 Por ello, el objetivo de la presente invención ha consistido en suministrar un procedimiento simple, sencillo, reproducible y económico para la fabricación de composiciones acuosas con color claro de tensioactivo que contienen disales de ácido alfasulfograso, que se base en la sulfonación de ácidos grasos con trióxido de azufre gaseoso, junto con subsiguientes neutralización y blanqueo, aunque solucione los problemas técnicos mencionados anteriormente de un blanqueo con peróxido de hidrógeno. En el marco de la presente invención, bajo el concepto de "color claro" se entiende que las composiciones acuosas de tensioactivo, después de dilución a un residuo seco de 4 % en peso -
50 referido al contenido total de solución diluida - exhiben un índice de color Hazen de 200 Hazen o menos, preferiblemente 100 Hazen o menos. La dilución para la medición de color ocurre al respecto con una mezcla de agua desionizada (95 % en peso) e isopropanol (5 % en peso). La medición de color ocurre en una cubeta redonda de 11 mm en un aparato comercial de medición de color (por ejemplo Lico 500 de la compañía Hach Lange GmbH).

Es objetivo de la invención un procedimiento para la fabricación de composiciones de color claro acuosas de tensioactivo, que contienen

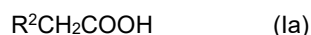
- 10 % en peso a 60 % en peso - referido al total de la composición - de una o varias disales (A) de ácido alfasulfograso de la fórmula general (I),



en la que el radical R^1 es un radical alquilo o alquenilo con 6 a 18 átomos de C lineal o ramificado y los radicales M^1 y M^2 son elegidos - independientemente uno de otro - de entre el grupo de H, Li, Na, K, Ca/2, Mg/2, amonio y alcanolamina,

- agua,

10 en el que el procedimiento se caracteriza porque se someten ácidos grasos de la fórmula general (Ia),



en la que el radical R^2 es un radical alquilo o alquenilo con 6 a 18 átomos de C lineal o ramificado,

(i) a una sulfonación con trióxido de azufre gaseoso,

(ii) se neutraliza el producto ácido de sulfonación obtenido - dado el caso después de envejecimiento - y a continuación

15 (iii) se somete a un blanqueo con peróxido de hidrógeno, en el que se ejecuta el blanqueo a un valor de pH superior a 7 en un intervalo de temperatura de 80 a 95 °C, en presencia de 50 a 500 ppm - referido al total de la composición - de un estabilizante elegido de entre el grupo de óxido de magnesio, sales de magnesio, silicato de sodio, ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido glucónico y sus sales.

20 Como se citó anteriormente, las composiciones obtenidas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención contienen 10 % en peso a 60 % en peso - referido a la totalidad de la composición - de una o varias disales (A) de ácido alfasulfograso de la fórmula general (I). En una forma de realización preferida, las composiciones contienen 30 % en peso a 40 % en peso - referido a la totalidad de la composición - de una o varias disales (A) de ácido alfasulfograso de la fórmula general (I).

En la fórmula (I) los radicales M^1 y M^2 significan preferiblemente sodio (Na).

25 Como se explicó anteriormente, el procedimiento de acuerdo con la invención implica que primero se hacen reaccionar ácidos grasos con trióxido de azufre gaseoso. Al respecto, el trióxido de azufre es usado preferiblemente en la cantidad tal que la relación molar de SO_3 a ácidos grasos está en el intervalo de 1,0:1,0 a 1,5:1,0. Al respecto, los ácidos grasos son introducidos al reactor con una temperatura de receptor en el intervalo de 70 a 95 °C. Preferiblemente, el producto de sulfonación líquido obtenido es mantenido y envejecido a esta temperatura durante 5 a 20 minutos, después de la sulfonación en un serpentín de reacción posterior atemperado.

30 Los productos crudos así obtenidos que representan productos ácidos de sulfonación, son neutralizados completamente a continuación, en donde se prefiere una neutralización completa con NaOH acuoso.

Para el blanqueo subsiguiente con peróxido de hidrógeno son válidas las condiciones mencionadas anteriormente, por consiguiente:

35 1. El valor de pH está por encima de 7.

2. La temperatura está en el intervalo de 80 a 95 °C.

3. El blanqueo ocurre en presencia de 50 a 500 ppm - referido a la totalidad de la composición - de un estabilizante, elegido de entre el grupo de óxido de magnesio, sales de magnesio, silicato de sodio, ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido glucónico y sus sales.

40 Preferiblemente, la composición acuosa de tensioactivo que va a ser blanqueada es colocada previamente en un reactor, agitada y atemperada, y se le ajusta al valor deseado de pH. A la composición acuosa de tensioactivo se añade primero un estabilizante el cual, bajo las condiciones de blanqueo elegidas posteriormente, impide una descomposición abrupta del peróxido de hidrógeno y con ello formación de espuma y liberación de calor incontroladas. Preferiblemente, el estabilizante es usado en una cantidad de 200 a 400 ppm - referida a la totalidad de la composición.

45 Al recipiente así preparado se añade peróxido de hidrógeno (H_2O_2). El peróxido de hidrógeno es al respecto usado preferiblemente como solución acuosa en una concentración común en el mercado de 30 a 70 % en peso, preferiblemente 30 a 45 % en peso. La dosificación del peróxido de hidrógeno ocurre de manera continua en la composición de tensioactivo colocada previamente, preferiblemente mediante un tubo sumergido bajo el nivel del líquido. La tasa de dosificación es elegida en particular de modo que se ajusta una concentración estacionaria de

peróxido de < 3000 ppm, preferiblemente 100 a 1000 ppm, mediante lo cual se garantiza un progreso constante del blanqueo.

- 5 El blanqueo ocurre preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 85 a 92 °C. El valor de pH de la solución acuosa es ajustado durante el blanqueo en particular a un valor en el intervalo de 10 - 11,5 y en particular 10,2 a 10,7. En caso de un descenso del valor de pH en el curso del proceso de blanqueo, éste es ajustado nuevamente. El ajuste del valor de pH ocurre con NaOH acuoso. Al respecto, la concentración de la solución usada de NaOH es de máximo 50 % en peso, preferiblemente máximo 20 % en peso.

Uso de las composiciones

- 10 Las composiciones de tensioactivo obtenibles con el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuadas para el uso en agentes cosméticos así como detergentes y agentes de limpieza.

- 15 Al respecto, en relación con los agentes cosméticos se prefieren en particular aquellos que están presentes en forma de champús para el cabello, geles para ducha, jabones, detergentes sintéticos, pastas para lavar, lociones para el lavado, preparados para restregar, baños de espuma, baños de aceite, baños para ducha, espumas para afeitar, lociones para afeitar, cremas para afeitar y productos para el cuidado dental (por ejemplo pastas dentales, enjuagues bucales y similares).

Al respecto, en relación con los detergentes, se prefieren en particular agentes con bajo valor de pH para limpieza de superficies duras, como limpiadores para el baño y el retrete y similares, así como para geles para la limpieza y/o aromatizantes para el uso en dispositivos sanitarios.

Ejemplos

- 20 Sustancias usadas

Materiales de partida usados:

- 25 Composición acuosa no blanqueada que contiene una sal de disodio de ácido alfasulfograso de grado técnico a base de ácidos grasos C_{12/14} nativos (relación en peso C_{12/14} 70:30); composición: contenido de agua 46,5 %, residuo seco 53,5 % consistente en ácido alfasulfograso o su sal de (di-)sodio, ácidos grasos C_{12/14} o sal de sodio y sulfato de sodio aproximadamente en relación 8:1:1, valor de pH 5,1.

El color de esta composición fue medible con los procedimientos mencionados posteriormente, sólo después de dilución adicional en el factor de 10 (corresponde a 0,4 % en peso de residuo sólido) y estuvo entonces en 330 Hazen.

Métodos de medición usados

- 30 Valor de pH: usando un medidor comercial de pH, el valor de pH fue medido directamente en la formulación, por consiguiente en la composición acuosa de tensioactivo.

- 35 Color: Las composiciones acuosas de tensioactivo fueron diluidas con una mezcla de agua desionizada (95 % en peso) e isopropanol (5 % en peso) a un residuo seco de 4 % en peso - referido al contenido total de la solución diluida. El valor de color de esta solución fue determinado en una cubeta redonda de 11 mm en un aparato de medición de color común en el mercado, de la compañía Hach Lange GmbH (Lico 500). El valor de color es indicado en la unidad de Hazen.

Concentración de peróxido: la determinación de la concentración de peróxido ocurrió por medio de tiras de pruebas semicuantitativas (MQuant de la compañía Merck), ajustada en dilución acuosa al intervalo de medición de las tiras de prueba.

Resultados de los ensayos de blanqueo

- 40 Los datos de las Tablas 1 y 2 se refieren en cada caso a una cantidad de carga de 100 kg.

Tabla 1:

Condiciones de blanqueo	Ejemplo 1	Ejemplo 1 comparativo	Ejemplo 2 comparativo
Temperatura	90 °C	90 °C	90 °C
Valores de pH	10,4-10,7	5,3-6,6	10,4
Estabilizante	Óxido de magnesio 300 ppm	-	-
Agente blanqueador, cantidad usada en total	Peróxido de hidrógeno (al 35 %), 5,1 kg	Peróxido de hidrógeno (al 35 %), 2,26 kg	Peróxido de hidrógeno (al 35 %), <0,5 kg

Condiciones de blanqueo	Ejemplo 1	Ejemplo 1 comparativo	Ejemplo 2 comparativo
Concentración estacionaria de peróxido	100-300 ppm	1000-1500 ppm	-
Agente de ajuste de pH, cantidad total usada	NaOH (al 20 %), 16,8kg	NaOH (al 50 %), 6,83kg	NaOH (al 20 %), 12,0kg
Color final y duración total de blanqueo	88 Hazen después de 18 h, terminado puesto que se alcanzó el color deseado	399 Hazen después de 30 h, terminado debido a duración muy prolongada	-
Tendencia a la formación de espuma durante el proceso de blanqueo	Baja	Fuerte	Extremadamente fuerte, suspensión necesaria

En el ejemplo 1 de acuerdo con la invención se eligieron las condiciones de proceso de modo que se garantizó un buen progreso controlado del blanqueo (véase la disminución del color del producto con la duración del proceso, compare en la Tabla 2). Después de 18 horas se obtuvo un producto de color muy claro (88 Hazen).

- 5 En el ejemplo 1 comparativo se eligieron condiciones como parecen obvias para el experto de acuerdo con el estado de la técnica. Se muestra que en un intervalo de pH por debajo de 7, por consiguiente en el intervalo ácido de pH, para una elevada concentración estacionaria de peróxido no puede lograrse en sí mismo un avance aceptable del blanqueo (véase la disminución del color del producto a lo largo de la duración del proceso, compare con la Tabla 2). Después de 30 horas el producto era todavía muy oscuro. El ensayo fue interrumpido entonces debido a la duración muy larga del proceso. Además, la formación de espuma que ocurrió, probó ser un problema.
- 10

El ejemplo 2 comparativo muestra que sin adición de un estabilizante, el blanqueo no podría siquiera iniciar en el intervalo alcalino de pH. El peróxido dosificado se descompondría de inmediato con formación de espuma extremadamente fuerte.

- 15 La siguiente Tabla 2 muestra los colores medidos de producto, en función del tiempo, durante el proceso de blanqueo. El valor de Hazen mencionado anteriormente en cada caso en el ejemplo 1 y ejemplo 1 comparativo es el que está en el intervalo medible.

Tabla 2

Tiempo de blanqueo	Color del ejemplo 1 (en Hazen)	Color del Ejemplo 1 comparativo (en Hazen)
Después de 5 horas	850	
Después de 6 horas	480	
Después de 8 horas	300	
Después de 10 horas	220	
Después de 13 horas	170	
Después de 15 horas	120	
Después de 17 horas	100	831
Después de 18 horas	88	
Después de 20 horas		723
Después de 23 horas		597
Después de 28 horas		480

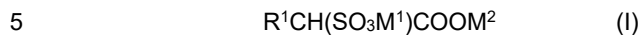
ES 2 911 598 T3

Tiempo de blanqueo	Color del ejemplo 1 (en Hazen)	Color del Ejemplo 1 comparativo (en Hazen)
Después de 30 horas		399

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de composiciones acuosas de color claro de tensioactivo, que contienen

- 10 % en peso a 60 % en peso - referido a la totalidad de la composición - de una o varias disales (A) de ácido alfasulfograso de la fórmula general (I),



en la que el radical R^1 es un radical alquilo o alqueniilo con 6 a 18 átomos de C lineal o ramificado y los radicales M^1 y M^2 son elegidos - independientemente uno de otro - de entre el grupo de H, Li, Na, K, Ca/2, Mg/2, amonio y alcanolamina,

• Agua,

10 caracterizado porque se someten ácidos grasos de la fórmula general (Ia),



en la que el radical R^2 es un radical alquilo o alqueniilo con 6 a 18 átomos de C lineal o ramificado,

(i) a una sulfonación con trióxido de azufre gaseoso,

(ii) se neutraliza el producto ácido de sulfonación obtenido - dado el caso después de envejecimiento - y a continuación

15 (iii) se somete a un blanqueo con peróxido de hidrógeno, en el que se ejecuta el blanqueo en un valor de pH por encima de 7 en un intervalo de temperatura de 80 a 95 °C en presencia de 50 a 500 ppm - referido a la totalidad de la composición - de un estabilizante, elegido de entre el grupo de óxido de magnesio, sales de magnesio, silicato de sodio, ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido glucónico y sus sales.

20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el radical R^1 en la fórmula (I) es un radical alquilo lineal, saturado con 10 a 16 átomos de C, en el que en referencia a los compuestos (A), es válido que la proporción de los compuestos (A), en los cuales el radical R^1 es un radical decilo o dodecilo, - referido a la cantidad total de los compuestos (A) - está en 90 % en peso o más.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que los radicales M^1 y M^2 son sodio.

25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa (iii) de blanqueo como estabilizante se usa óxido de magnesio.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la etapa (iii) de blanqueo se usa el estabilizante en una cantidad de 200 a 400 ppm.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la etapa (iii) de blanqueo se ajusta la temperatura en la etapa (iii) de blanqueo a un valor en el intervalo de 85 a 92 °C.

30 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la etapa (iii) de blanqueo se ajusta el valor de pH a un valor en el intervalo de 10 - 11,5 y en particular 10,2 a 10,7.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la etapa (iii) de blanqueo se ajusta el valor de pH a un valor en el intervalo de 10,2 a 10,7.

35 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en la etapa (iii) de blanqueo se usa peróxido de hidrógeno en forma de una solución acuosa en una concentración usual en el mercado, de 30 a 70 % en peso y en particular 30 a 40 % en peso.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en la etapa (iii) de blanqueo se dosifica el peróxido de hidrógeno continuamente bajo el nivel de líquido en la composición de tensioactivo colocada previamente.

40 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que en la etapa (iii) de blanqueo se elige la tasa de dosificación del peróxido de hidrógeno de modo que se ajusta una concentración estacionaria de peróxido, que está por debajo de 3000 ppm.

45 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que en la etapa (iii) de blanqueo se elige la tasa de dosificación del peróxido de hidrógeno de modo que se ajusta una concentración estacionaria de peróxido, que está en el intervalo de 100 a 1000 ppm.