(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 318 622**

(51) Int. Cl.:
C11D 1/62 (2006.01)
C11D 3/43 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **06013997 .9**
(96) Fecha de presentación : **06.07.2006**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1876223**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **09.01.2008**

(54) Título: **Composición esterquat concentrada.**

(73) Titular/es: **Clariant (Brazil) S.A.**
Avenida das Naçoes Unidas, 180001
04795-900 Sao Paulo SP, BR

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2009

(72) Inventor/es: **Gallotti, Manlio;**
Nunes, George Italo Pitombeira;
Ramos P. de Moraes, Patricia;
De Almeida, Natanael;
Barge, Claudia R.;
Kume, Gustavo R. Iquiririm y
Acacio, Denise Aparecida

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Composición esterquat concentrada.

Esta invención se refiere a una pre-mezcla concentrada de composición esterquat de dimetildietanolamina utilizada para producción de suavizantes de telas a temperaturas inferiores cuando se comparan con un proceso convencional.

La dispersión de compuestos catiónicos, principalmente los adecuados para la aplicación en suavizantes de telas, es una tarea difícil de conseguir a temperaturas inferiores, debido a la deficiente solubilidad/dispersabilidad de estas materias primas en agua fría.

La presente invención describe una nueva opción para trabajar con esterquats en la producción de suavizantes de telas, consistente básicamente en una composición de esterquat muy concentrada dispersable en agua a temperaturas inferiores a 60ºC.

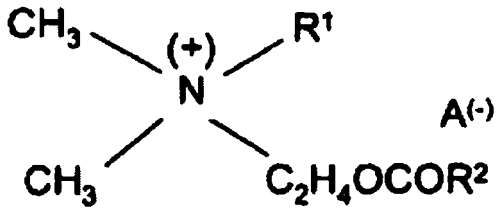
Una ventaja interesante proviene de la dispersión a temperaturas inferiores. En algunos países, los consumidores relacionan todavía la calidad de un producto con su viscosidad. Para ellos, cuanto mayor es la viscosidad, tanto mejor es el producto. Sin embargo, los esterquats presentan usualmente problemas concernientes a la producción de suavizantes viscosos, que obligan al uso de espesantes para conseguir una viscosidad alta en el producto final. La dispersión a temperaturas inferiores permite una reducción significativa o incluso la eliminación de los espesantes de la formulación.

Muchas patentes han reivindicado el uso de esterquats de dimetildietanolamina para formulaciones de suavizantes de telas. La patente WO 01/42412 reivindica el uso de un compuesto suavizante que tiene una temperatura de transición inferior a 30ºC para proporcionar una comodidad de uso satisfactoria. Los esterquats insaturados de dimetildietanolamina presentan una temperatura de transición inferior a 30ºC, pero cuando están saturados, que son la composición preferida de la presente patente, tienen una temperatura de transición superior a la citada. En la patente WO 01/34743, se citan esterquats de dimetildietanolamina entre los compuestos de amonio cuaternario preferidos. Sin embargo, se reivindica también el uso obligatorio de agentes quelantes de metales. La patente WO 99/27046 cita esterquat de dimetiletanolamina como un posible compuesto catiónico para composiciones de suavizantes de telas añadidas al aclarado, que incluyen composiciones líquidas translúcidas o transparentes, pero es obligatorio asociarlo con un agente tensioactivo de polioxialquileno-alquilamida. Una composición de esterquat concentrada con agua y disolvente se describe en la solicitud de patente JP 10 251 972. Sin embargo, en esta patente se reivindica también el uso obligatorio de sales de metales alcalinos o alcalinotérreos que se incluyen en la presente invención como ingredientes opcionales.

Los documentos US 6737392-B y US 6004913-A describen también mezclas de esterquats.

Se ha encontrado ahora que pueden producirse composiciones concentradas de esterquat de dimetildietanolamina que, por dilución, proporcionan una viscosidad incrementada.

La invención proporciona composiciones concentradas de esterquat que contienen desde aproximadamente 50 a 95% en peso, más preferiblemente desde 60 a 85% en peso, aún más preferiblemente desde 65 a 80% en peso de un compuesto esterquat de la fórmula



en donde R^1 es $-C_2H_4OH$ o $-C_2H_4OCOR^2$, R^2 es alquilo o alquenilo C_{11}-C_{21} y A es un anión, como metilsulfato, bromuro, yoduro y, preferiblemente, cloruro, preparándose dicho esterquat por esterificación de metildietanolamina con ácidos grasos y cuaternización subsiguiente, preferiblemente con cloruro de metilo, conteniendo los ácidos grasos al menos 50% en peso de ácido graso saturado C_{18}, que comprende un producto final que contiene al menos 50% molar de diesterquat y al menos 10% molar de monoesterquat y teniendo el material esterquat activo un índice de acidez inferior a 0,120 meq/g, siendo el resto agua y un disolvente orgánico.

La composición concentrada descrita en este campo puede almacenarse a temperatura adecuada durante un periodo de tiempo antes de la preparación de la formulación suavizante final o la misma puede formularse *in-situ*, inmediatamente antes de la preparación de la formulación suavizante final. A fin de obtener formulaciones viscosas, se ha encontrado que existen ciertos parámetros que son importantes para optimizar el aumento de viscosidad. Como puede verse en los ejemplos, el Índice de Acidez de la materia prima debe ser inferior a 0,12 meq/g de material esterquat activo; en caso contrario, la viscosidad de la formulación final será significativamente inferior.

El grupo -COR^2 se deriva preferiblemente de ácidos grasos existentes naturalmente, tales como ácido caprónico, ácido caprílico, ácido caprínico, ácido láurico, ácido miristírico (sic), ácido pálmico (sic), ácido isoesteárico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido eluidínico (sic), ácido araquídico, ácido behénico y ácido erúcico. Ácidos preferidos que contienen el grupo -COR^2 son ácidos grasos de coco C_{12}-C_{18}, ácido graso de sebo, ácido graso de sebo total o parcialmente hidrogenado, ácido graso de palma, ácido graso de palma parcial o totalmente hidrogenado, o ácido esteárico.

Estos esterquats se fabrican por métodos conocidos *per se*, por ejemplo por esterificación de metil-dietanolamina con un ácido graso de la fórmula R^2-COOH y cuaternización subsiguiente, preferiblemente con cloruro de metilo o sulfato de dimetilo o cualquier otro agente de cuaternización que introduzca un grupo metilo. Los ácidos grasos utilizados deben ser de una clase tal que contengan al menos 50% en peso de ácido graso saturado C_{18}. Preferiblemente, el ácido graso se deriva de ácido graso vegetal y/o animal y contiene al menos 50% en peso de ácido graso saturado C_{18}, más preferiblemente de 52 a 90% en peso de ácido graso saturado C_{18} e incluso más preferiblemente de 55 a 85% en peso de ácido graso saturado C_{18}. La relación molar en la esterificación entre metildietanolamina y ácido graso debe ser tal que se mantenga la relación de al menos 50% molar de diesterquat y al menos 10% molar de monoesterquat.

Disolvente orgánico

En principio, los disolventes orgánicos adecuados son cualesquiera alcoholes mono- o polivalentes. Se da preferencia a la utilización de alcoholes que tengan de 1 a 4 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol de cadena lineal y ramificado, glicerol y mezclas de dichos alcoholes. Otros disolventes preferidos son polietilenglicoles que tengan una masa molecular relativa inferior a 2000. La composición reivindicada puede contener estos disolventes orgánicos en una cantidad de 5 a 20% en peso de la composición total.

Agua

El agua se utiliza usualmente como carga en una formulación. Sin embargo, en la presente invención, su presencia en el concentrado es esencial para la dispersabilidad a temperaturas inferiores. En la composición reivindicada, el agua está presente en una cantidad de 1 a 20% en peso de la composición total.

Dependiendo del uso propuesto, las composiciones de acuerdo con la invención comprenden, además de los compuestos mencionados, aditivos y adyuvantes que son habituales y específicos en cada caso tales como por ejemplo estabilizadores, perfumes, colorantes, hidrotopos, agentes antiespumantes, agentes polímeros u otros agentes espesantes, opacificadores, conservantes y agentes anticorrosión.

Los estabilizadores y/u otros aditivos pueden seleccionarse del grupo de compuestos orgánicos y/o inorgánicos específicos, preferiblemente electrólitos y/o derivados de aminas cortas. Un problema de las composiciones acuosas que contienen estos esterquats es que las mismas no son estables durante periodos de tiempo prolongados, dado que sufren hidrólisis. Se ha encontrado que, aparte de sales de álcalis y metales alcalinos (sic) existen también otras sales metálicas capaces de prevenir la hidrólisis de los esterquats.

Con objeto de mejorar la estabilidad de las composiciones acuosas de esterquat, puede añadirse una sal tal como una sal de metal alcalino o alcalinotérreo. Sin embargo, sales preferidas son sales de metales de transición, más preferiblemente sales de cinc y aluminio tales como $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, o $Al_2(SO_4)_3$. Estas sales pueden estar presentes en una cantidad preferiblemente de 0,002 a 10,0, preferiblemente 0,03 a 5,0, y aún más preferiblemente 0,04 a 3,0% en peso.

Las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden fabricarse por mezcla de las sales citadas con los esterquats de dimetildietanolamina descritos en la invención en las formulaciones suavizantes finales. La sal puede añadirse en cualquier momento durante el proceso de preparación de los suavizantes y tanto en forma sólida como en solución acuosa. Se recomiendan calentamiento y agitación para la fabricación de las composiciones reivindicadas.

Con objeto de hacer más fácil la preparación de la invención descrita, puede prepararse una premezcla concentrada que contenga la misma relación molar y/o másica entre los esterquats y los aditivos a fin de diluirla hasta 45 veces. Pueden añadirse otros ingredientes tales como disolvente, agua o cualquier ingrediente que pudiera formar parte de la formulación final.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden tener la presencia de sales de metales de las tierras raras, sales metálicas de ácidos grasos, complejos metálicos de ftalocianina, sales metálicas de ftalocianina o agentes quelantes.

Otra opción para los estabilizadores son aminas cortas, que pueden seleccionarse del grupo de aminas que contienen al menos un grupo hidroxietilo.

Las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden fabricarse por fusión del compuesto esterquat y adición del disolvente orgánico al esterquat fundido. Se añade luego agua a la mezcla del esterquat y el disolvente orgánico, que se enfrió previamente hasta aproximadamente 40 a 50ºC.

Ejemplos

Un ejemplo del procedimiento para obtener una formulación estable, homogénea y viscosa de suavizante de tela basada en esterquat de metildietanolamina como se describe en la reivindicación 1 de la presente invención es:

I. Calentamiento del agua a 45ºC

II. Adición de la pre-dispersión de esterquat de dimetildietanolamina a 50ºC

III. Enfriamiento con agitación a aproximadamente 150 rpm durante 30 minutos

IV. Enfriamiento rápido con agitación durante 15 minutos.

La producción suavizante de telas preparada de acuerdo con el procedimiento y con el esterquat de dimetildi-etanolamina descrito en esta invención describe resultados de viscosidad satisfactorios, especialmente para niveles bajos de material activo como se muestra en las Tablas I y II. Además, la Tabla I demuestra el efecto importante que tiene el contenido de índice de acidez sobre la viscosidad de la formulación suavizante de telas. El índice de acidez, además del contenido de C_{18} saturado y la distribución de los ésteres son parámetros importantes descritos en esta invención. En la Tabla II se muestra un agente activo comparado con otros suavizantes bien conocidos, tales como DSDMAC y esterquats de trietanolamina. Para los últimos, se utilizó una pre-dispersión de esterquat de trietanolamina como se describe en la patente EP1 584 674. Esta pre-dispersión, como la preparada para el esterquat de dimetildietanolamina descrito en esta patente, se utiliza para reducir la temperatura del proceso a fin de aumentar los resultados de viscosidad.

Los resultados demuestran que con el esterquat de dimetildietanolamina descrito en esta invención se obtiene una formulación suavizante viscosa, incluso para suavizantes de telas que contienen 2% am (sic), y los resultados de viscosidad de los suavizantes de telas son claramente mejores que los suavizantes de telas preparados con los otros dos agentes activos suavizantes citados. Es importante observar que para que una formulación de suavizante basada en un esterquat de trietanolamina disponible comercialmente alcance los mismos niveles de viscosidad de la formulación suavizante de telas basada en esterquat de dimetildietanolamina descrita en esta patente, sería necesaria una gran cantidad de espesante. Esto es, de hecho, una característica de los esterquats de trietanolamina disponibles comercialmente, es decir los valores bajos de viscosidad de los suavizantes de telas cuando se trabaja con contenido bajo de material activo, incluso utilizando su pre-dispersión.

En la Tabla III se aprecia claramente la ventaja de trabajar con la pre-dispersión concentrada de esterquat comparada con el uso de una composición de esterquat como tal. Como puede verse y como se describe en esta invención, cuando se utiliza la pre-dispersión, además de la reducción en la temperatura del proceso, se aprecia claramente el aumento en la viscosidad de la formulación del suavizante.

TABLA I

	Esterquat 1 de di-metildietanolamina	**Esterquat 2** de di-metildietanolamina	**Esterquat 3** de di-metildietanolamina
Contenido de C_{18} saturado (%)	> 50%	> 50%	> 50%
Índice de acidez (meq/g de producto final)	0,132	0,031	0,031
Contenido de diéster (mol %)	> 50%	> 50%	> 50%
Contenido de monoéster (mol %)	>10%	>10%	>10%
Viscosidad del suavizante de telas con 2% am (mPas)	20	1275	1730
Viscosidad del suavizante de telas con 4% am (mPas)	550	2790	2735

TABLA II

	Esterquat 2 de dimetildietanolamina	**DSDMAC**	**Esterquat** de Trietanolamina
Viscosidad del suavizante de telas con 2% am (mPas)	1275	35	20
Viscosidad del suavizante de telas con 4% am (mPas)	2790	2165	210

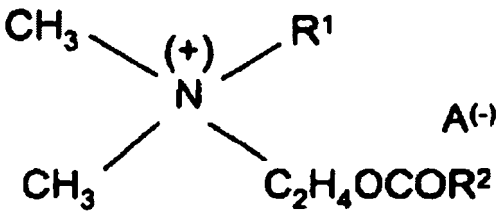
TABLA III

	Esterquat 4 de dimetil-dietanolamina como tal	**Esterquat 4** de dimetil-dietanolamina pre-dispersado
Temperatura de proceso (agua/am)	65/70	50/55
Viscosidad del suavizante de telas con 2% am (mPas)	40	1400

REIVINDICACIONES

1. Una composición concentrada de esterquat, especialmente adecuada para proceso a temperatura baja a fin de producir una formulación líquida de suavizante estable, homogénea y viscosa, que comprende en esencia:

desde aproximadamente 50 a 95% en peso de un compuesto esterquat de la fórmula



en donde R^1 es $-C_2H_4OH$ o $-C_2H_4OCOR^2$, R^2 es alquilo o alquenilo C_{11}-C_{21} y A es un anión, como metilsulfato, bromuro, yoduro y, preferiblemente, cloruro, preparándose dicho esterquat por esterificación de metildietanolamina con ácidos grasos y cuaternización subsiguiente, preferiblemente con cloruro de metilo, conteniendo los ácidos grasos al menos 50% en peso de ácido graso saturado C_{18}, que comprende un producto final que contiene al menos 50% molar de diesterquat y al menos 10% molar de monoesterquat y que tiene un índice de acidez inferior a 0,120 meq/g de material activo del esterquat, siendo el resto agua y un disolvente orgánico.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene desde aproximadamente 5 a 20% de un alcohol de peso molecular bajo seleccionado del grupo de etanol, alcohol isopropílico y mezclas de los mismos como disolvente orgánico y desde aproximadamente 1 a 20% en peso de agua.

3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la cantidad total de esterquat es de 60 a 85% en peso.

4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la cantidad total de esterquat es desde 65 a 80% en peso.

5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el grupo $-OCOR^2$ se deriva de un ácido graso que contiene 52 a 90% en peso de ácido graso saturado C_{18}.

6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el grupo $-OCOR^2$ se deriva de un ácido graso que contiene 55 a 85% en peso de ácido graso saturado C_{18}.

7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el grupo $-OCOR^2$ se deriva preferiblemente de un ácido graso totalmente hidrogenado en donde la cantidad de ácido graso saturado C_{18}es como se define en las reivindicaciones 5 y 6.

8. La composición esterquat concentrada de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene opcionalmente ingredientes adicionales tales como estabilizadores y/u otros aditivos seleccionados del grupo de compuestos específicos orgánicos y/o inorgánicos, preferiblemente electrólitos y/o derivados de aminas cortas.

9. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 8 que contiene $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $ZnSO_4$ o $Al_2(SO_4)_3$ como estabilizadores.

10. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 8 que contiene 0,002 a 10% en peso de un estabilizador.

11. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 8 que contiene como estabilizador una amina que tiene al menos un grupo hidroxietilo.