



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 215 993**

⑤1 Int. Cl.:
B01F 17/00 (2006.01)
C07C 233/36 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- ⑨6 Número de solicitud europea: **94402226 .8**
⑨6 Fecha de presentación : **05.10.1994**
⑨7 Número de publicación de la solicitud: **0647469**
⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **12.04.1995**

⑤4 Título: **Procedimiento de preparación de anfoacetatos tensioactivos de mayor pureza, derivados de la imidazolina.**

③0 Prioridad: **12.10.1993 US 135094**

④5 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.10.2004**

④5 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **07.09.2010**

④5 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **07.09.2010**

⑦3 Titular/es: **RHODIA Inc.**
CN 7500, Prospect Plains Road
Cranbury, New Jersey 08512, US

⑦2 Inventor/es: **Desai, Bharat;**
Lees, Peter;
Ricca, Jean-Marc y
Tracy, David J.

⑦4 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 215 993 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de anfoacetatos tensioactivos de mayor pureza, derivados de la imidazolina.

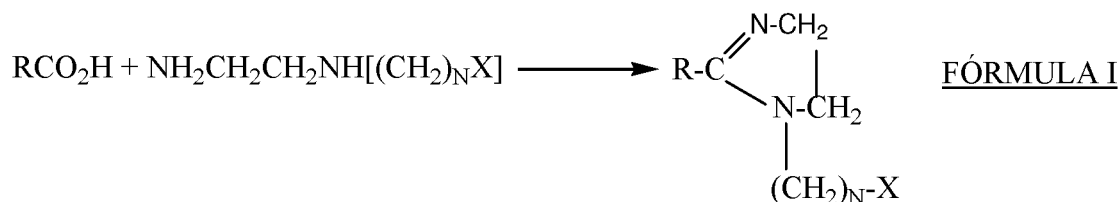
La presente invención se refiere a la preparación de los anfoacetatos tensioactivos de mayor pureza, derivados de la imidazolina, caracterizados por una mejora de la regularidad de su composición, de la suavidad y de la actividad de superficie y por una mejora de sus procedimientos de preparación.

Los anfoacetatos tensioactivos, derivados de la imidazolina se utilizan en una gran escala como base tensioactiva en las formulaciones cosméticas tales como champúes, productos de limpieza detergentes y otros debido a su suavidad, a la seguridad que ofrecen y a la ausencia de cualquier efecto irritante de la piel y de los ojos.

Los anfoacetatos tensioactivos, derivados de las imidazolininas, constituyen una familia de tensioactivos caracterizada por la presencia de restos transitorios de cargas positivas y negativas. Según el pH del medio, pueden, por lo tanto, actuar como tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos.

Los anfoacetatos tensioactivos presentan excelentes propiedades tensioactivas tales como reducción de la tensión de superficie, bajos valores de pc-20 (eficacia tensioactiva/cantidad de tensioactivo necesario para reducir la actividad de superficie en 20 unidades), excelente poder espumante, humectante y demás. Son compatibles a la vez con los tensioactivos catiónicos y tensioactivos aniónicos. Debido a su biodegradabilidad, a la ausencia de irritación de la piel y a su aptitud a reducir el poder irritante de tensioactivos más agresivos, tales como los sulfatos de éter, los anfoacetatos tensioactivos se utilizan cada vez más como tensioactivos secundarios en la industria de la higiene corporal. Por otra parte, debido a su resistencia a la hidrólisis a su compatibilidad con los electrolitos y a su excelente hidrotropía, se pueden emplear también en las formulaciones de productos de limpieza de usos domésticos e industriales.

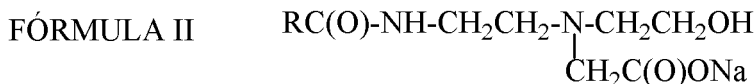
Existen varios tipos diferentes de tensioactivos anfóteros, derivados de la imidazolina, por ejemplo, los propionatos, los sulfonatos y los acetatos. Se obtienen haciendo reaccionar un derivado apropiado de la imidazolina sobre un agente apropiado que contiene el grupo funcional deseado. Por ejemplo, los anfoacetatos se pueden obtener de la manera siguiente:



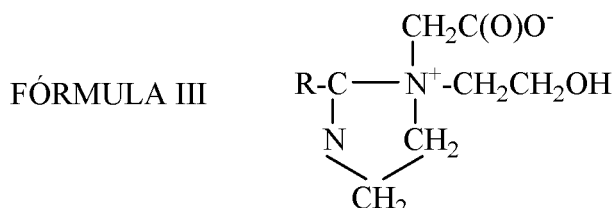
- 1) se forma una imidazolina sustituida haciendo reaccionar una aminoetil-alcanol-amina o una etileno-alquilo-triamina sobre un ácido graso:
- 2) se hidroliza la imidazolina en una amido-amina y se hace reaccionar a continuación (o simultáneamente) dichos compuestos sobre un agente de alquilación, tal como el ácido monohalógeno-acético o su sal de sodio en presencia de hidróxido de sodio.

Se pensó que los tensioactivos anfóteros, derivados de la imidazolina, pueden contener una mezcla de distintas familias de tensioactivos. Las estructuras siguientes fueron citadas en la literatura:

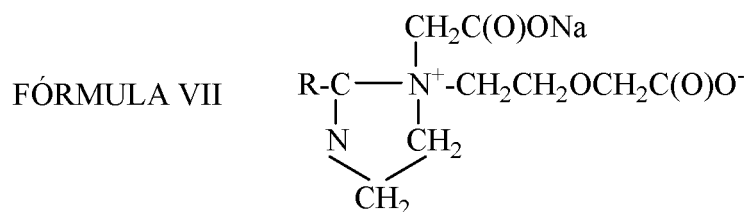
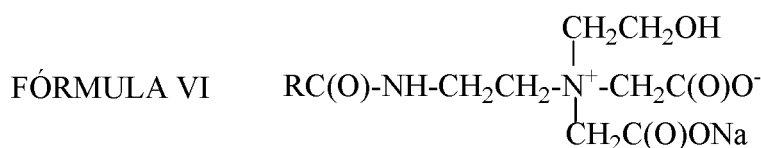
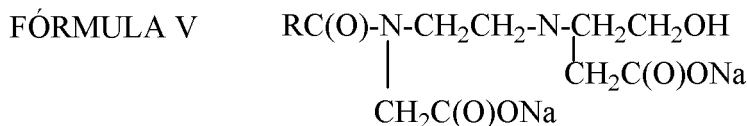
Anfoacetatos



(Nueva estructura propuesta)



(Antigua estructura propuesta)



(Antigua estructura propuesta)

En estas fórmulas, R representa grupos coco u otros grupos alquilo apropiados.

El diccionario “Cosmetic Toiletry and Fragrance Association International Cosmetic Ingredients Dictionary” describe los anfoacetatos y los anfodiacetatos como si fueran dos familias distintas de tensioactivos anfóteros derivado de la imidazolina. Estos últimos se obtienen haciendo reaccionar una imidazolina en condiciones de alquilación (carboxilación) con bien sea un equivalente (o en ligero exceso) o bien dos equivalentes (o en un exceso) de un agente alquilante apropiado, por ejemplo, monocloroacetato de sodio. Los alquilo correspondientes pueden ser cadenas coco, laurilo (coco o lauril anfoacetatos o diacetatos) o elegidos entre otros ácidos grasos siguiendo la aplicación buscada. Además, dado que la imidazolina de salida es asimétrico por naturaleza, los dos tipos de derivados se pueden obtener a partir de una o de otra de las aminas posibles que se derivan de las imidazolinolas. Es la razón para la cual los dos tipos de estructuras “amina primaria/amida terciaria” y “amina secundaria/amida primaria” se mencionan en la literatura.

El agente de alquilación, el monocloroacetato de sodio, utilizado generalmente para preparar los anfoacetatos y los diacetatos, es un reactivo químico que, en condiciones de la reacción, puede sufrir un cierto número de tipos diferentes de reacciones:

1. Reacción con las funciones amina de la imidazolina o de las imidazolinas hidrolizadas para dar especies mono o policarboxiladas.
2. Reacción con el agua para dar los derivados correspondientes del ácido glicólico o reacción con el ácido glicólico para obtener diglicolatos.
3. Reacción con los grupos hidroxietilos del derivado de la imidazolina para obtener los carboximetil-éteres correspondientes.

Entre las reacciones posibles anteriormente indicadas, sólo “1” y “3” son susceptibles de conducir a la formación de especies anfóteras buscadas mientras que las reacciones del tipo 2 dan subproductos indeseables (glicolatos/diglicolatos), que reducen así la cantidad de agente de alquilación disponible para la reacción.

Recientemente, después de la puesta a punto de un nuevo método de análisis, se constató que los coco/lauril anfoacetatos del comercio contienen (además del cloruro de sodio) los principales componentes orgánicos siguientes:

ES 2 215 993 T5

Anfoacetato (derivado de la amina secundaria/amida primaria, Fórmula II).

Amido-amina no alquilada correspondiente.

5 Glicolato/diglicotato, y

Monocloroacetato de sodio residual.

10 Los resultados indicados anteriormente se basan sobre la utilización de la espectroscopia por resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C), de la cromatografía en fases líquida y gaseosa y de la electroforesis capilar.

La tabla siguiente da los resultados obtenidos en consecuencia del análisis de tres anfoacetatos del comercio:

15 *Relación*

	Anfoacetato	/	Amidoamina no alquilada	Ácido glicólico %
20	Producto del comercio I	75	/ 25	2,6
	Producto del comercio II	63	/ 37	2,4
25	Producto del comercio III	83	/ 17	2,0

30 Los resultados indicados anteriormente ponen de manifiesto que los productos del comercio contienen todos una cantidad significativa de producto no alquilado. La presencia de producto no alquilado ejerce una acción negativa sobre la actividad de superficie.

35 El exceso de monocloroacetato de sodio conduce también a la formación de un subproducto, el ácido glicólico, bajo la forma de glicolato de sodio. Este subproducto es indeseable, ya que el ácido glicólico no contribuye en nada a las propiedades tensioactivas del compuesto buscado.

La patente de EE.UU. n° 4.269.730 enseña un procedimiento de preparación de tensioactivos anfóteros de mayor pureza en el cual se calienta a una temperatura comprendida entre 70 y 80°C una mezcla constituida de imidazolina sustituida esencialmente pura, de 1,0 a 2,5 equivalentes molares de sal de cloroacetato por mol de imidazolina, y de agua, estando el contenido en materias sólidas comprendido entre 20 y 50%, hasta que se consuma la mayor parte del cloroacetato, a continuación, se añaden de 1,0 a 2,5 equivalentes molares de NaOH sobre la base de la sal de cloroacetato y se calienta a una temperatura que va de 70 a 80°C, al menos hasta que todos los ciclos de imidazolina estén abiertos y formen una solución acuosa límpida que contiene de 15 a 35% de materias sólidas. Contrariamente a las enseñanzas de este documento, se encontró que el producto según esta patente contiene siempre cantidades de subproductos que afectan a la actividad de superficie del producto final.

50 El documento de solicitud de patente internacional WO 94/13621 forma parte del estado de la técnica en el sentido del artículo 54 (3) del Convenio de la Patente Europea, y describe un procedimiento de preparación de anfoacetato tensioactivo, diferente del que la invención se refiere.

El documento de patente inglesa 930296 describe anfoacetatos derivados de la imidazolina, y su procedimiento de obtención, que comprende importantes cantidades de ácido glicólico.

55 El documento de patente alemana 3.639.752 describe un procedimiento de preparación de anfoacetatos tensioactivos por reacción de una imidazolina con una sal de ácido monohalógeno-acético, a pH no controlado. Los productos obtenidos presentan importantes cantidades de impurezas.

60 El documento de patente alemana 2.725.780 describe un procedimiento de preparación de anfoacetatos diferentes de los a que la invención se refiere.

El documento de patente de EE.UU. 2.961.451 describe un procedimiento de preparación de tensioactivos anfóteros por reacción de ácido cloroacético con un compuesto que corresponde a una imidazolina abierta. La reacción se efectúa a pH bajo y el rendimiento es también bajo, lo que indica una presencia importante de ácido no alcoxilado.

65 El documento de solicitud de patente japonesa A-53-37416 describe un procedimiento de preparación de tensioactivos de tipo anfótero por reacción de la imidazolina o de un derivado de ciclo abierto, con un agente de alquilación, del tipo ácido monohalógeno-acético, o una sal. Se emplea el procedimiento en presencia de una base de tal manera que

se mantenga el pH entre 8 y 10, con una relación molar entre el agente de alquilación y la imidazolina de al menos 1,4. El producto de reacción, cuando la relación es pequeña, presenta, no obstante, una tasa de conversión baja, que indica una presencia importante de óxido no alquilado. El documento de patente europea 0269940 describe un procedimiento similar con una relación de 2. Este documento no describe productos de reacción puros. Por el contrario, enseña

5 que es deseable emplear etapas de purificación tal como la electrodialisis. El documento *Hamiri Kilft et al*, ELAEIS, junio de 1991, pp 294-301 "Imidazoline Anphoteric Surfactants from palm and palm kernel fatty acids" describe un procedimiento similar al del documento de patente europea 0269940, sin dar información en cuanto a la relación y a la pureza de los productos obtenidos.

10 La invención se refiere a un procedimiento mejorado. En efecto, al controlar cuidadosamente las condiciones de la reacción, se puede obtener anfoacetatos tensioactivos, derivados de la imidazolina, enteramente alquilados en su gran mayoría, aunque se emplea un exceso relativamente bajo de monocloroacetato de sodio con respecto a la imidazolina.

Así, la invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de un anfoacetato tensioactivo que comprende

15 menos de aproximadamente 3,5% en peso de amida no alquilada, y menos de aproximadamente 4,5% en peso de ácido glicólico con respecto al peso del anfoacetato, por reacción de una alquilimidazolina o de uno de sus derivados de ciclo abierto con un ácido monohalógeno-acético o uno de sus sales en presencia de un álcali, en el cual se mantiene el pH de la mezcla de la reacción, durante la reacción, en un intervalo comprendido entre aproximadamente 8,5 y aproximadamente 10; en el cual la relación molar entre el ácido monohalógeno-acético o uno de sus sales y la

20 alquilimidazolina o uno de sus derivados de ciclo abierto varía entre 1,05:1 y 1,2:1.

Los productos obtenidos presentan actividades tensioactivas que son comparables con las que presentan actualmente los anfodiacetatos disponibles en el comercio, pero que contienen tasas mucho más bajas de glicolato y de cloruro de sodio. Los productos de la invención están, por otra parte, esencialmente libres de amido-aminas, si se comparan

25 con los anfoacetatos clásicos, mientras que contienen cantidades comparables de cloruro de sodio y cantidades más pequeñas de derivados del ácido glicólico. Estos anfoacetatos de mayor pureza presentan propiedades tensioactivas superiores a las de los productos convencionales.

Según la invención, se pone a disposición de los anfoacetatos tensioactivos mejorados, derivados de la imidazolina, que se caracterizan por una mayor pureza y presentan una mejor actividad de superficie puesta de relieve por una mejora de los poderes espumante y humectante, de la detergencia y una reducción más importante de la tensión de superficie. Estos anfoacetatos tensioactivos mejorados se pueden obtener por nuevos procedimientos que comprenden el empleo de unos valores de pH controlados durante toda la duración de la reacción y, especialmente, durante la fase de alquilación del procedimiento. El pH se puede controlar añadiendo lentamente o automáticamente una base

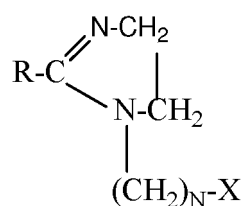
35 apropiado, tal como el hidróxido de sodio, en respuesta a un sistema de medida del pH, en vista de mantener el pH constante. Esto se puede efectuar igualmente procediendo a toda una serie de adiciones escalonadas de una base, por ejemplo, de hidróxido de sodio, calculadas de tal manera a mantener el pH dentro del intervalo requerido. Se encontró también que los productos que tienen una mayor pureza se pueden obtener sometiendo la imidazolina a condiciones que favorecen la apertura de los ciclos antes de la alquilación, seguidas de la reacción con el agente de alquilación, por ejemplo, con el monocloroacetato de sodio, en condiciones cuidadosamente controladas. Al conducir la reacción de la imidazolina o de su derivado de ciclo abierto con la sal del ácido halógeno-acético en condiciones en que el pH está controlado, se aumenta notablemente el rendimiento de la reacción de alquilación, lo que provoca la formación de cantidades menores de ácido glicólico. El ácido glicólico se forma a partir de la sal de halógenoacetato y se compensa generalmente con un exceso de acetato. El procedimiento según la invención permite emplear relaciones molares más

40 pequeñas entre la imidazolina sustituida o su derivado y las sales de halógenoacetato, o sea inferior 1 : 1,5 y próximas a 1 : 1, mientras que se obtiene siempre un producto que, en su gran mayoría, está enteramente alquilado.

El control cuidadoso del pH y de la temperatura durante el tiempo que dura la reacción permite a la reacción desarrollarse con una cantidad menor de sal de monohalógenoacetato de sodio y obtener así un producto de mayor pureza

50 (menos subproductos amida no alquilada, ácido glicólico, NaCl y sal de halógenoacetato residual). Los productos según la invención, además de que son económicamente más interesantes que los productos obtenidos por purificación de los productos preparados según el procedimiento del estado de la técnica, presentan propiedades tensioactivas superiores y una mayor flexibilidad en las formulaciones.

55 Las imidazolininas de partida, empleadas en el procedimiento de la invención se pueden representar por la fórmula siguiente:



FÓRMULA I

en la cual R es un radical alifático que contiene de 5 a 19 átomos de carbono por molécula, X representa OH o NH_2 y N es un número entero comprendido entre 2 y 4. R es, preferentemente un radical alifático que contiene en su mayoría de 8 a 18 átomos de carbono aproximadamente por molécula, X representando OH y siendo N igual a 2.

5

Debido a la química en cuestión, los compuestos según la fórmula anteriormente citada contienen generalmente mezclas de distintos radicales R en los intervalos definidos más arriba. En uno de los modos de realización preferentes de la invención, R es una mezcla de radicales alifáticos saturados y insaturados, derivados del aceite de coco o de fuentes de aceites naturales similares, tales como el aceite de palma, o de fuentes de grasas animales tal como el cebo. En este caso, cada R es una mezcla de radicales alquilo que contienen aproximadamente de 5 a 18 átomos de carbono. En un producto más preferente, la mezcla de radicales alquilo se deriva de una fracción saturada de aceite de coco o de aceite vegetal natural similar. En el caso del ácido graso del aceite de coco, cada radical R varía entre aproximadamente 6 y aproximadamente 18 átomos de carbono. Los intervalos indicados cubren aproximadamente un 90% de los grupos R del compuesto. Estando dado que dichos grupos R derivan de fuentes naturales, pueden contener pocas cantidades de otras cadenas carbonadas. Por otra parte, se pueden emplear imidazolininas a base de ácidos carboxílicos puros, tales como, por ejemplo, el ácido láurico, o otros cortes, en función de la aplicación particular.

15

Las imidazolininas empleadas según la presente invención se debe presentar bajo una forma esencialmente pura. "Esencialmente pura", significa libre, en una amplia medida, de ácidos grasos, de aminoetilanolamina, de amido-ésteres y de diamidas. Por las necesidades de la invención, se puede aceptar la presencia de amido-aminas. Se puede emplear cualquier procedimiento apropiado de preparación de las imidazolininas.

20

Como ejemplos de imidazolininas de partida, se pueden citar la 2-heptilimidazolina, la 2-dodecilimidazolina, la 2-heptadecilimidazolina, la 1-hidroxietil-2-dodecil-imidazolina, la 1-hidroxietil-2-heptadecilimidazolina y otro similares. Como ejemplos de ácidos grasos puros o de mezclas de ácidos grasos que se pueden emplear para preparar las imidazolininas, se pueden citar el ácido graso del aceite de coco, el ácido del aceite de palma, los ácidos grasos cáprico, capríco, caprílico, hexadecadienoico, láurico, linoleico, linoléico, margárico, mirístico, miristoleico, oleico, palmítico, palmitoleico, esteárico y otros similares.

25

Por lo que se refiere al empleo práctico del procedimiento de la invención, se emite la hipótesis según la cual, la imidazolina reacciona en condiciones que favorecen la apertura del ciclo de la imidazolina antes de que se produzca la reacción de alquilación. En las fases iniciales, la reacción se conduce generalmente de tal manera a favorecer la apertura del ciclo. En una de las realizaciones de la invención, la imidazolina se calienta a un pH elevado comprendido entre aproximadamente 8,5 y aproximadamente 10 para facilitar la apertura de al menos una mayoría de ciclos de la imidazolina. En otra realización, se puede añadir la imidazolina a monohalógenoacetato a un pH elevado en condiciones que favorecen la apertura del ciclo. En una tercera realización, el monohalógenoacetato se añade a la imidazolina durante la adición de base en condiciones tales que el pH se mantiene en el intervalo comprendido entre aproximadamente 9 y aproximadamente 10 durante el tiempo que dura la adición. Esta teoría se presenta con el objetivo de intentar explicar la invención, pero la firma solicitante no desea ser prisionera de la misma.

30

En el empleo práctico de la invención, se calienta la imidazolina con una sal de monohalógenoacetato. El halógenoacetato se presenta preferentemente en forma de una solución acuosa antes de ser añadida a la imidazolina. Por este hecho, es cómodo preparar la sal a partir del ácido justo antes de la reacción. La ventaja que presenta esta manera de proceder reside en el hecho de que la sal se puede preparar con un exceso de base que permite neutralizar el ácido hidrohalegenado que se forma durante la reacción de la imidazolina con la sal de halógenoacetato. El pH en exceso varía entre aproximadamente 8 y aproximadamente 10. Es evidente que la sal de halógenoacetato se puede comprar y preparar en otra parte, disolver en agua y emplear tal cual o, preferentemente, con la cantidad de base añadida que corresponde al exceso al cual se alude más arriba.

45

Como ejemplos de sales de monohalógenoacetato apropiados en los cuales la fracción catiónica es un ion metal alcalino, se pueden citar el monocloroacetato de sodio, el monobromoacetato de sodio, el monocloroacetato de potasio y el monobromoacetato de potasio. Los monohalógenoacetatos preferentes son las sales de sodio y de potasio del ácido monocloroacético.

50

Como ejemplos de álcalis apropiados que se pueden emplear en el procedimiento de la invención, se pueden citar el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el bicarbonato de sodio, el bicarbonato de potasio y otro similares. El álcali es preferentemente el hidróxido de sodio y/o de potasio.

55

La relación molar del ácido monohalógeno-acético o de su forma sal con la imidazolina o con la amina es preferentemente superior a 1. cuando las cantidades son inferiores a 1, el ácido monohalógeno-acético, presente en cantidad insuficiente, garantiza una alquilación completa, dado que entonces se contaminó el producto por la amido-amina que no posee ninguna actividad de superficie. Si se emplea una relación demasiado elevado, el producto contendrá un exceso de ácido glicólico puesto que la sal de monohalógenoacetato reaccionará con la base para transformarla en ácido glicólico. Uno de los resultados sorprendentes de la presente invención reside en el hecho de que la relación puede mantenerse lo más baja posible con un ligero exceso que permite conducir la reacción a su término obteniendo al mismo tiempo una alquilación casi completa. Es posible, gracias a la presente invención, mantener la relación tan baja como 1,05 : 1. La relación varía preferentemente entre 1,05 : 1 y 1,2 : 1.

60

65

La reacción se conduce por regla general a una temperatura que llega a la reacción como es muy conocido en la industria. Las temperaturas de la reacción principal pueden valer hasta 95°C; están comprendidas, preferentemente, entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 95°C. En uno de los modos de realización de la invención, se empleó una temperatura del orden de 95°C. En otro modo de realización, se constató que las temperaturas comprendidas entre aproximadamente 70°C y, aproximadamente 80°C eran eficaces y, en un tercer modo de realización, se empleó una temperatura del orden de 50°C. De una manera más preferente, la temperatura está comprendida entre aproximadamente 75°C y aproximadamente 85°C. Se puede calentar la reacción desde que se considera que la reacción principal está terminada con el fin de garantizar que la reacción está bien completa. Durante esta fase de la reacción, las temperaturas pueden subir hasta 100°C.

El tiempo de reacción es suficiente para permitir la realización de cada una de las fases deseadas de la reacción y se puede determinar fácilmente por el experto en la técnica.

Por regla general, se mezcla el ácido monohalógeno-acético o su sal y la imidazolina de una manera lo más rápida y práctica posible para que dicha mezcla de los reactivos sea completa. Siendo el control del pH esencial, los reactivos y, especialmente, la base, se añaden a una velocidad que permite prevenir cualquier aumento del pH por encima de aproximadamente 10. Se toman todas las precauciones necesarias para evitar "puntos calientes" (hot spots) en algunos lugares en el transcurso de la adición de la base. Se procede a una adición de la base por incrementos con el fin de evitar todo aumento brutal del pH.

El control cuidadoso del pH y de la temperatura durante la reacción permite efectuar la reacción con una cantidad menor de sal de monohalógenoacetato de sodio y obtener un producto de mayor pureza (menos subproductos amida no alquilada, ácido glicólico, NaCl y sal de halógenoacetato residual). Las composiciones según la presente invención se caracterizan también por su contenido en amida no alquilada inferior a aproximadamente 3,5%, preferentemente inferiores a aproximadamente 2,0% y aún más preferentemente inferiores a aproximadamente 0,5% con respecto a las materias activas. Las composiciones según la presente invención se caracterizan también por contenidos en ácido glicólico inferiores a aproximadamente 4,5%, preferentemente inferiores a aproximadamente 3,5% y aún más preferentemente inferiores a 2,5% de ácido glicólico con respecto a las materias activas. Las composiciones según la presente invención se caracterizan también por contenidos en sal de metales alcalinos, tal como, por ejemplo, en cloruro de sodio, inferiores a aproximadamente 27%, preferentemente inferiores a aproximadamente 23% y más preferentemente aún inferiores a 20% con respecto a las materias activas. Debido a la mejora de su pureza, los productos según la invención, además de que son económicamente más interesantes que los productos obtenidos por purificación de los productos preparados según el procedimiento del estado de la técnica, presentan propiedades tensioactivas superiores y una mayor flexibilidad en las formulaciones.

Los anfoacetatos tensioactivos según la presente invención son extremadamente suaves y no irritan ni los ojos ni la piel. Presentan también un aumento de la velocidad humectante, una disminución más importante de la tensión de superficie, elevadas propiedades espumantes y de estabilización de la espuma, una baja toxicidad y una excelente compatibilidad con los otros tensioactivos aniónicos, iónicos y no iónicos. Estos productos son estables en un amplio intervalo de pH y son biodegradables. Estas propiedades hacen que se pueden emplear en productos que van de los cosméticos a las aplicaciones industriales; se pueden utilizar en cualquier parte donde los anfoacetatos tensioactivos de este tipo pueden encontrar una aplicación. Estos productos convienen muy especialmente para los champúes, especialmente, los champúes para bebés, los champúes corporales, incluso los baños de hidromasaje, los jabones, los geles de baño, los geles y lociones de moldeado de la cabellera, las cremas y lociones para la piel, las cremas y lociones de desmaquillaje, los detergentes, los detergentes para lavavajillas y otros productos de lavado y cosméticos que se ponen en contacto con la piel.

Los ejemplos siguientes van a permitir ilustrar más completamente la presente invención. Los porcentajes de purezas de los productos que se preparan en los ejemplos así como los porcentajes que se indican en las reivindicaciones, con respecto a las materias activas, se expresan en peso con respecto a la cantidad de producto activo presente en el producto, determinada sustrayendo las materias sólidas tal cual al término de la reacción la cantidad de cloruro de sodio, de ácido glicólico y de amido-amina.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra el procedimiento de la presente invención que emplea distintas fases de adición de los reactivos.

Se introducen en un matraz de fondo redondo y de 4 bocas, equipado con un agitador, con un termómetro y con una ampolla de bromo 465 g de agua, 1,6 g de ácido etilenodiaminotetra-acético, 207,0 g (2,19 moles) de ácido monocloroacético (99 + %) y 366,2 g de hielo. En el matraz, se añaden lentamente, enfriando al mismo tiempo, 218,4 g (2,73 moles) de solución a 50% de hidróxido de sodio. Se mantiene la temperatura a entre 35 y 40°C durante la adición del hidróxido de sodio.

Se añaden lo más rápidamente posible en el reactor 504,0 g (1,81 moles) de coco imidazolina que previamente ha sido fundido previamente a una temperatura comprendida entre 65 y 70°C. Se mantiene la temperatura por debajo de 50°C durante toda la adición que se termina al cabo de 20 minutos. La mezcla de la reacción pasa por una fase de gel

ES 2 215 993 T5

antes de volverse un líquido límpido. Se mantiene la temperatura de la reacción a 50°C durante 2 horas una vez que se termina la adición del coco imidazolina. Entonces, la temperatura se lleva a 75°C y se añade el hidróxido de sodio en tres veces.

5 Se introducen 33,6 g (0,42 moles) de solución de hidróxido de sodio a 50% y se mantiene la mezcla de la reacción durante 15 minutos a 75°C. Se añaden también 33,6 g (0,42 moles) y se mantiene la temperatura durante 15 minutos a 75°C y, a continuación, se introducen, 25,08 g (0,31 moles) de hidróxido de sodio a 50%. Al término de estas adiciones, el pH es de 9,3. La mezcla de la reacción se mantiene a 75°C durante 3 horas suplementarias. Durante todo este tiempo, se determina el pH de la reacción en todos los 30 minutos. Si el pH es inferior a 8,5, se añade hidróxido de sodio para llevarlo a 9,5. Al cabo de 3 horas, se determina el contenido en cloruro, es decir, en cloruro mineral dividido por la cantidad de cloruro presenta en los reactivos. Se determina la relación midiendo el contenido en cloruro de una muestra y haciendo hervir a continuación la muestra en hidróxido de sodio de tal manera a liberar todo el cloro que tiene un enlace orgánico; se determina así la totalidad del cloro presente en la muestra. Si la relación del cloro es de 0,99, se considera que la reacción es completa; si es inferior a 0,99, se considera que una alquilación casi completa no tuvo lugar y se sigue la reacción a 75°C. Cuando la relación del cloruro es igual o superior 0,99, se considera que la reacción es completa y se lleva entonces la mezcla a una temperatura comprendida entre 90 y 95°C durante 2 horas. Después de haber comprobado de nuevo la relación del cloro, se enfría a 60°C y se introducen 146,0 g de agua con el fin de obtener un contenido en materias sólidas comprendido entre 44 y 45%.

20 El producto analizado contiene tal cual 43,9% de materias sólidas, 0,76% de ácido glicólico, menos de 50 ppm monocloraacetato de sodio y 6,8% de cloruro de sodio, o 2,1% de ácido glicólico, 18,7% de cloruro de sodio y menos de 115 ppm de monocloraacetato con respecto a la cantidad total en peso de materias activas. El análisis por resonancia magnética nuclear al ¹³C indica que el producto es un compuesto de Fórmula II, siendo "R" un radical coco. No contiene amido-aminas no alquiladas. Esto se confirma por la cromatografía capilar en fase gaseosa efectuada por adición de un producto puro no alquilado obtenido por separación cromatográfica. El producto presenta características tensioactivas completamente de primer plano y se espera a que sus propiedades irritantes sean muy bajas.

30 Sujeto al ensayo de la altura de espuma según Ross Miles tal como se indica en ASTM D1173 y se compara con un producto del comercio, el Miranol CM de Rhône-Poulenc Inc., se considera el producto como un agente espumante. Se evalúa la espuma y se obtienen los resultados dados en la tabla I siguiente:

TABLA I

35

Altura de espuma Según Ross Miles a 25°C - 0,1% de materia activa - - a tiempo cero -		
MUESTRA/pH	pH 9,8	pH 7,1
MIRANOL CM	14,3 cm	3,5 cm
EJEMPLO 1	14,7 cm	15,3 cm

50

Altura de espuma Según Ross Miles a 25°C - 0,1% de materia activa - - 300 ppm de agua dura - pH 7 -		
MUESTRA/DURACIÓN (MIN)	A tiempo cero	5 minutos después
MIRANOL CM	2,7 cm	2,45 cm
EJEMPLO 1	15,7 cm	15,6 cm

60

65 Resulta claramente de los resultados citados anteriormente que el producto de la invención presenta, tanto en agua dura como en agua dulce, una actividad de superficie superior. El producto del comercio presenta, al contrario, especialmente, en el agua dura, una disminución de su actividad de superficie. Esto significa que el producto del comercio es contaminado por una materia no alquilada.

ES 2 215 993 T5

Ejemplo 2

Se procede como en el ejemplo 1 empleando distintas relaciones molares entre el monocloroacetato de sodio (SMCA) y la imidazolina. Los resultados que figuran en la tabla II siguiente hacen aparecer una disminución de la formación de ácido glicólico y la ausencia de amido-amina no alquilada.

TABLA II

Ensayo	SMCA/imidazo-lina molar	Amidoamina alquilada (amidoamina no alquilada)	Materia activa (% en peso)
1	1,10	> 99,9 (< 0,1)	38,3
2	1,15	> 99,9 (< 0,1)	37,2
3	1,20	> 99,9 (< 0,1)	35,2
4	1,40	> 99,9 (< 0,1)	36,2

Ensayo	Ácido glicólico % en peso/medio tal cual (/a la materia activa)	NaCl % en peso/medio tal cual (/a la materia activa)	Imidoamina % en peso/a la materia activa
1	0,70 (1,83)	6,45 (16,8)	< 0,25
2	0,76 (2,04)	6,5 (17,4)	< 0,25
3	0,94 (2,67)	6,8 (19,3)	< 0,28
4	1,61 (4,45)	7,1 (19,6)	< 0,28

ES 2 215 993 T5

Ejemplo 3

Se procede como en el ejemplo 1 empleando una adición controlada de NaOH con el fin de obtener un pH constante durante toda la reacción. Después de haber añadido la coco imidazolina al monocloroacetato de sodio y de haber calentado durante 2 horas a 75°C, se introduce una solución acuosa a 50% de hidróxido de sodio (92,2 g, 1,15 moles) a una velocidad suficiente para mantener el pH de la reacción entre 9,5 y 10. Se controla el pH con un pH-metro. La temperatura de la reacción se mantiene a 75°C. Terminada la adición, la reacción se mantiene a 75°C durante también una hora. El análisis por cromatografía en fase gaseosa pone de manifiesto que el producto tiene un contenido en amido-amina no alquilada inferior 0,2%.

Ejemplo 4

Este ejemplo se realiza según la presente invención aplicando una adición simultánea de ácido cloroacético y de hidróxido de sodio. Se emite la hipótesis según la cual, en este procedimiento, la imidazolina se transforma en un primer tiempo en amina secundaria que, en un segundo tiempo, se alquila por la lenta adición concomitante de agente de alquilación y de hidróxido de sodio.

En un matraz de 5 bocas, equipado con un agitador, con un termómetro, con dos ampollas y con un pH-metro, se introducen 75 g de agua y 70 g (0,25 moles) de coco imidazolina. Se lleva la mezcla de la reacción a una temperatura de 80°C. Se añaden simultáneamente a la solución, manteniendo al mismo tiempo el pH entre 9 y 10, 56,7 g (0,3 moles) de ácido cloroacético acuoso a 50% y 40 g (0,5 moles) de solución de hidróxido de sodio a 50%. Se efectúa la adición en 1 hora. Se agita la mezcla durante dos horas suplementarias a 80°C. La relación del cloro es de 0,99. el análisis por RMN indica una ausencia de amido-amina no alquilada, lo que se confirma posteriormente por la cromatografía en fase gaseosa.

Ejemplo 5

Este ejemplo constituye la ilustración del procedimiento en el cual la imidazolina se transforma, en un primer tiempo, en amina secundaria y, en un segundo tiempo, alquilada por la lenta adición concomitante del agente de alquilación y de hidróxido de sodio.

En un reactor de 2 litros, equipado con dos bombas para reactivos, con un agitador que gira a aproximadamente 450 rpm, provisto de palas de politetrafluoroetileno y de una varilla, con un sistema de control de la reacción que utiliza un termopar de vidrio y un sistema de control de la temperatura, y con un sistema de aspersión de nitrógeno a bajo barrido, se introducen 380 g (1,38 moles) de coco imidazolina, 380 g de agua y 2 g de una solución de hidróxido de sodio a 47%. Se calienta la mezcla a 85°C agitando y procediendo a una aspersión de nitrógeno. Después de haber alcanzado los 85°C, se lleva la temperatura a 95°C en 1 hora. El pH es de 9,2. Desde que se alcanzaron los 95°C, se comienza a introducir lentamente 675 g de una solución de monocloroacetato de sodio a 25% (1,45 moles - relación molar de 1,05 : 1). La adición se desarrolla a razón de 2,8 g/minuto (con una media de diez reacciones) lo que equivale a 5 ml/minuto. En total, la adición dura 244 minutos. Aproximadamente 1 hora después de haber iniciado la adición del monocloroacetato de sodio, se añaden 264 g (1,65 moles - relación molar 1,19) de una solución de hidróxido de sodio a 25% a razón de 0,9 g/minuto lo que equivale a 5,6 ml/minuto. La duración total de la adición es de 293 minutos. Durante esta adición, el pH varía entre 9,2 y 9,7. Cuando la adición se termina, se calienta la mezcla de la reacción a una temperatura comprendida entre 97 y 100°C durante 2 horas y se deja enfriar. El pH se neutraliza con la ayuda de ácido clorhídrico. El rendimiento en producto de la reacción es de 1 683 g. El producto analizado por cromatografía en fase gaseosa y por HPLC contiene 36,5% de materias sólidas, menos del 0,9% de materia no alquilada, 0,8% de ácido glicólico y 7,2% de cloruro de sodio con respecto al peso del producto tal cual. Esto corresponde a 26,1% de cloruro de sodio, a 2,9% de ácido glicólico y a 3,3% de materia no alquilada con respecto a las materias activas.

Ejemplo 6

En un reactor revestido de vidrio, equipado con un agitador, con un condensador, con una entrada y con una evacuación rápida de nitrógeno, con una calefacción con vapor, con un enfriamiento por agua y con dos bombas dosificadoras, se introducen 225 partes de coco imidazolina (peso molecular medio de 268), 200 partes de agua y 2 partes de una solución de hidróxido de sodio a 25%. Se calienta la mezcla con el vapor hasta que se alcance 85°C y, a continuación, durante 1 hora, se aplica el vapor de manera intermitente hasta que se alcance lentamente una temperatura de 95°C. Después de haber alcanzado esta temperatura de 95°C, se comienza a introducir lentamente 445 partes de una solución acuosa de monocloroacetato de sodio a 25% (relación molar SMCA/imidazolina de 1,2/1). La velocidad media de la adición es de 95 partes/hora. Una hora después de haber iniciado la introducción del SMCA, se comienza a añadir 150 partes de una solución acuosa de hidróxido de sodio a 25% (1,19 equivalentes molares). Se introduce la solución de hidróxido de sodio por incrementos a una velocidad aproximada de 16 partes por hora con la ayuda de un sistema de introducción modulada que permite mantener el pH entre 8,5 y 9,5.

Se mantiene la temperatura a 95°C durante toda la reacción, excepto al final de la reacción en que la temperatura se lleva a 98°C para transformar el SMCA residual en ácido glicólico.

ES 2 215 993 T5

Después de la neutralización, el análisis da los resultados siguientes:

- Materias sólidas 35,9%
- pH (20%) 8,42
- Color:
- Gardner 2
- Lovibond 11 Y – 2,2 R

	%/al peso de producto tal cual	%/al peso de materias activas
NaCl	7,19	26,5
Amidoamina	0,86	3,2
SMCA	< 5 ppm	
Ácido glicólico	0,8	2,95
Nitrógeno	2,2	

Ejemplo 7

Este ejemplo es un ejemplo comparativo que muestra el efecto ejercido sobre la presencia de especies no alquiladas cuando no se cumplen las condiciones de la invención. A 116,6 g (1,0 mol) de cloroacetato de sodio en solución en 350 g de agua, se añaden 92,8 g (1,16 moles) de una solución de hidróxido de sodio a 50%. Se ajusta la temperatura de la reacción a 35°C y se añaden rápidamente 278 g (1,0 mol) de coco imidazolina. La temperatura de la reacción varía entre 85 y 90°C y se mantiene a esta temperatura durante 3 horas. Se ajusta el líquido límpido a 45% de materias sólidas y se hace un análisis. El análisis por cromatografía en fase gaseosa pone de manifiesto que el producto contiene amido-amina no alquilada. La relación del producto alquilado con el producto no alquilado es de 75/25.

Ejemplo 8

Este ejemplo es un ejemplo comparativo que emplea el ejemplo 1 de la patente de EE.UU. n° 4.269.730. Esta patente enseña que la reacción entre la imidazolina y la sal de cloroacetato se conduce hasta un pH inferior a 9 (pH 7,5 - 8,5) con el fin de obtener una betaína cíclica estable a unos pH inferiores a 9. Las reacciones enseñadas en esta patente se efectúan con el fin de preparar la betaína manteniendo un pH que no es más que ligeramente alcalino.

Se emplea el procedimiento según el Ejemplo 1 de la patente de EE.UU. n° 4.269.730 de acuerdo con las condiciones enunciadas. El análisis por cromatografía en fase gaseosa pone de manifiesto que el producto obtenido presenta una relación entre la amido-amina alquilada y la amido-amina no alquilada del orden de 85/15. Una segunda experimento que emplea una relación molar de 1,2 : 1 entre el monoacloroacetato de sodio y la imidazolina da un producto que presenta una relación del producto alquilado con el producto no alquilado (análisis por cromatografía en fase gaseosa) de 70/30.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un anfoacetato tensioactivo que comprende

- menos de aproximadamente 3,5% en peso de amida no alquilada, y

- menos de aproximadamente 4,5% en peso de ácido,

con respecto al peso del anfoacetato,

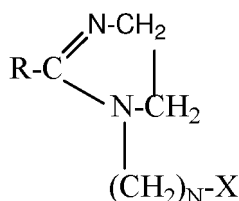
por reacción de una alquilimidazolina o de uno de sus derivados de ciclo abierto con un ácido monohalogenoacético o una de sus sales en presencia de un álcali,

- en el que se mantiene el pH de la mezcla de la reacción durante la reacción en un intervalo comprendido entre aproximadamente 8,5 y aproximadamente 10; y

- en el que la relación molar entre el ácido monohalogenoacético o una de sus sales y la alquilimidazolina o uno de sus derivados de ciclo abierto varía entre 1,05:1 y menos de 1,2: 1.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se mantiene el pH de la mezcla de la reacción, durante la reacción, en un intervalo comprendido entre aproximadamente 8,5 y aproximadamente 9,5.

3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual la alquilimidazolina es un compuesto representado por la fórmula:



en la cual R es un radical alifático que contiene de 5 a 19 átomos de carbono por molécula, X es OH o NH₂ y N es un número entero que va de 2 a 4 inclusive.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual X representa OH.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual R deriva de un ácido elegido del grupo que comprende los ácidos grasos de aceite de coco, los ácidos grasos de aceite de palma, los ácidos cáprico, caprílico, hexadecadienoico, láurico, linoleico, linolénico, margárico, mirístico, miristoleico, oleico, palmítico, palmitoleico y esteárico y sus mezclas.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual la alquilimidazolina es la coco imidazolina.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el reactivo monohalógeno-acético es la sal de sodio del ácido monocloroacético.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual el álcali se elige del grupo que comprende el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el bicarbonato de sodio y el bicarbonato de potasio así como sus mezclas.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual la reacción se conduce a una temperatura que va hasta 95°C, y más particularmente comprendida entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 95°C.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el cual la temperatura está comprendida entre aproximadamente 75°C y aproximadamente 85°C.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual la mayor parte de la imidazolina se presenta en forma de un ciclo abierto durante la reacción.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque se hace reaccionar la alquilimidazolina al calor a un pH comprendido entre aproximadamente 8,5 y aproximadamente 9,5 en vista de formar un derivado de ciclo abierto de dicha alquilimidazolina, luego se hace reaccionar dicho derivado de ciclo abierto con un ácido monohalógeno-acético o uno de sus sales en presencia de un álcali y se recupera dicho anfoacetato tensioactivo.