

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11 NUMERO	10 A1
21	478.291	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	5-Marzo-1.979	

478291

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
78/8778	6-3-78	Gran Bretaña
78/8989	7-3-78	" "

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01F 3/10, 3/20, 17/18	

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UNA MEZCLA INTIMA DE UN AGENTE TEN SIACTIVO CATIONICO A BASE DE NITROGENO Y UN COMPUESTO SOLUBLE EN AGUA O DISPERSABLE EN AGUA"

67 SOLICITANTE (ES)

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (Case CM 61X)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio, Estados Unidos de América

68 INVENTOR (ES)

Frederick Edward Hardy y Brian Edward Talkes

69 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-71.264)

MCS/.

Esta invención se refiere a la preparación de mezclas de agentes tensioactivos catiónicos a base de nitrógeno, especialmente agentes tensioactivos de amonio - cuaternario, con ciertos compuestos orgánicos solubles en agua o dispersables en agua.

La preparación de agentes tensioactivos catiónicos a base de nitrógeno implica la reacción de una amina terciaria con un agente cuaternizante, con el fin de comunicar una carga positiva al átomo de nitrógeno. Esta reacción puede realizarse en una diversidad de disolventes, que pueden ser acuosos o anhidros, pero normalmente, se emplea en la industria una mezcla de alcohol alifático inferior y agua. El exceso de agente cuaternizante se separa por evaporación desde el producto de reacción, después de lo cual puede purificarse el agente tensioactivo catiónico, en una o más etapas de elaboración, para separar el material de partida que no ha reaccionado o los productos secundarios, y para mejorar el color del producto.

No obstante, la separación y la purificación del agente tensioactivo catiónico es difícil y cara y, en realidad, ciertos agentes tensioactivos catiónicos forman sólidos, que no pueden manipularse con facilidad de esta manera. Esto puede ser debido a que las porciones hidrófobas de la molécula contienen una gama de tramos de cadena hidrocarbonada que pueden tener diferentes puntos de sustitución, o debido a que la molécula contiene grupos, tales como grupos hidroxialcoholo, que son muy difíciles de producir en forma de sólidos cristalinos. Esta dificultad se debe a la tenacidad en la que estos materiales retienen los disolventes, tales como los alcoholes alifáticos infe

riores y el agua, de tal manera que la producción de tales agentes tensioactivos catiónicos en forma sólida, carece de atractivo industrialmente.

5 Por esta razón, la mayoría de los agentes tensioactivos catiónicos se ofrecen industrialmente en forma de soluciones o dispersiones en agua o en una mezcla de alcohol alifático inferior y agua, tal como, por ejemplo, isopropanol y agua, siendo éste el medio disolvente en el que se realiza la cuaternización. Esto impone ciertas restricciones de formulación si se requiere un agente tensioactivo catiónico sólido, o si es indeseable la presencia de un disolvente volátil, por ejemplo, en un producto cuya forma física no es líquida y/o si el tratamiento de tales productos sería influido perjudicialmente por la presencia de un disolvente.

10 Se ha encontrado ahora que esta dificultad puede superarse, realizando la preparación de agentes tensioactivos catiónicos en un medio orgánico, que es por sí mismo un componente del producto final, pero que es líquido en las condiciones empleadas para la cuaternización. Una ventaja de este método es que permite la formación del agente tensioactivo catiónico deseado, en forma de una dispersión finamente dividida o, en algunos casos, en forma de una solución en el otro componente del producto, sin necesidad de utilizar disolventes que requieren recuperación o evacuación. Una ventaja adicional es que evita la necesidad de aislar y añadir por separado el agente tensioactivo catiónico al producto, simplificando además su incorporación. Adicionalmente, como se describe en lo que sigue, el método ofrece una vía barata e industrialmente atractiva, para

la fabricación de ciertos materiales de agentes tensioactivos catiónicos altamente preferidos.

RESUMEN DE LA INVENCION

5

De acuerdo con la presente invención, se crea un procedimiento para producir una mezcla íntima de un agente tensioactivo catiónico a base de nitrógeno, y un compuesto orgánico soluble en agua o dispersable en agua, que tiene un peso molecular mayor de 240, que comprende las operaciones de:

10

(a) cuaternizar una amina terciaria, para formar un agente tensioactivo catiónico en un medio de reacción líquido, que comprende un compuesto orgánico soluble en agua o dispersable en agua, que tiene un peso molecular mayor de 240, siendo uno de los reaccionantes de cuaternización relativamente volátil con relación al otro reaccionante o reaccionantes, y teniendo un punto de ebullición, a la presión atmosférica, inferior a 200°C, estando presente dicho reaccionante volátil en exceso con relación a la cantidad estequiométricamente requerida,

15

20

(b) tratar la mezcla del medio de reacción y - agente tensioactivo catiónico, a una temperatura no superior a 200°C, para separar cualquier reaccionante volátil sin reaccionar, y dejar una mezcla íntima, en la que la proporción de medio de reacción orgánico a agente tensioactivo catiónico se encuentra en el margen de 50:1 a 1:2 en peso.

25

Preferiblemente, el medio de reacción comprende un condensado de polietenoxi orgánico y, preferiblemente

30

también, la reacción se realiza en condiciones substancialmente anhidras. En una realización particularmente preferida, la reacción se realiza a una temperatura no superior a los 50°C.

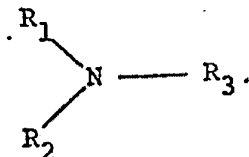
5                   En una realización altamente preferida de la invención, en la cual el agente tensioactivo catiónico se prepara en un medio de reacción de agente tensioactivo no iónico etoxilado, el agente tensioactivo catiónico es una sal de amonio cuaternario, que contiene un grupo alcoholo  
10 de 12 a 14 átomos de carbono unido al átomo de nitrógeno, seleccionándose los grupos restantes del átomo de nitrógeno entre los radicales alcoholo de 1 a 3 átomos de carbono e hidroxialcoholo, seleccionándose el contraión o ión de carga opuesta, entre los iones halogenuro, metosulfato  
15 y carboxilato, y el medio de reacción de agente tensioactivo no iónico es un alcohol alifático primario de 12 a 15 átomos de carbono, condensado con entre 5 y 15 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

20                   DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

                  La presente invención concierne a la formación de una mezcla de un agente tensioactivo catiónico y un compuesto orgánico soluble en agua o dispersable en agua, que  
25 tiene un peso molecular mayor de 240, utilizándose este último como medio de reacción líquido para la cuaternización de una amina terciaria, a fin de producir el primero.  
(a) La amina terciaria.

                  El procedimiento de la presente invención es aplicable a la cuaternización de una amplia gama de aminas  
30

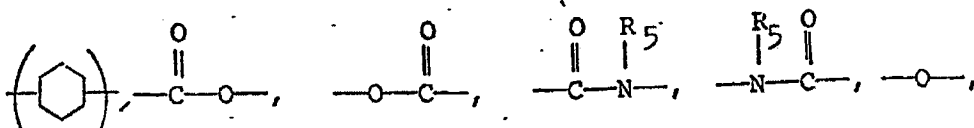
terciarias. Una clase ilustrativa de aminas, tiene la estructura:



5

donde  $R_1$  es un grupo orgánico que contiene de 1 a 22 átomos de carbono y que incorpora, normalmente, un grupo alqueno o alcohol de 8 a 22 átomos de carbono, de cadena recta o ramificada, o un grupo alcohol-bencilo de 10 a 16 átomos de carbono. Los grupos alqueno o alcohol de 8 a 22 átomos de carbono pueden estar substituídos con hasta 3 grupos fenilo y pueden también estar interrumpidos por hasta 4 estructuras seleccionadas del grupo que consiste en

15



20

donde  $R_5$  está seleccionado de entre hidrógeno, alcohol de 1 a 4 átomos de carbono, hidroxialcohol de 1 a 4 átomos de carbono y bencilo. El grupo  $R_1$  puede incluir mezclas de los substituyentes precedentes y puede contener, adicionalmente, hasta 20 grupos etoxi.

25

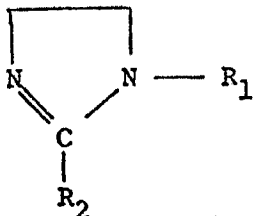
$R_2$  y  $R_3$  pueden ser iguales a  $R_1$ , o pueden seleccionarse, independientemente, de entre grupos alcohol de 1 a 4 átomos de carbono, substituídos o no substituídos, o bencilo, siempre que una molécula de amina no contenga más de uno de tales grupos bencilo unido directamente a un átomo de nitrógeno. Los substituyentes preferidos en los

30

grupos alcohol de 1 a 4 átomos de carbono,  $R_2$  y  $R_3$ , son grupos hidróxi.

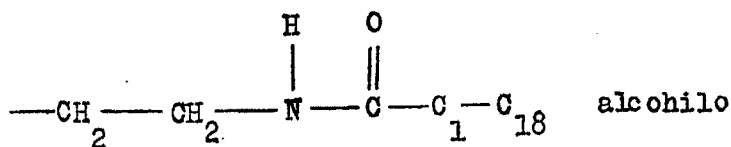
Ejemplos de este tipo de aminas terciarias incluyen la dodecildimetilamina, la alcohol de 12 a 14 átomos de carbono, dietanolamina, donde los grupos alcohol de 12 a 14 átomos de carbono derivan de alcohol de coco de fracción media, o de fracciones de hidrocarburos de petróleo, la diestearilmetilamina, la miristilmetilatanolamina, la cetildietilamina, la dodecibencildimetilamina, y la miristilmetilbencilamina.

Una clase adicional de aminas terciarias, es la que tiene la estructura:



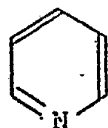
donde  $R_1$  y  $R_2$  son como se han definido en lo que antecede. Ejemplos de aminas de esta clase, son aquellas en las que

$R_1$  es

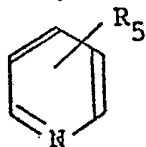


y  $R_2$  es alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono y, especialmente, aquellas en las que los grupos alcoholo derivan de materiales grasos animales y vegetales, tales como aceite de coco y sebo.

Una tercera clase de aminas terciarias está cons-  
tituida por la piridina y sus análogos, a saber:



piridina

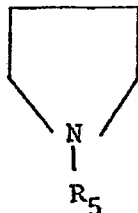


alcohol-piridina



alcohol-piperidina

donde  $R_5$  es etilo o metilo, y por análogos del pirrol, a  
saber:



alcoholpirrolidina

Ejemplos típicos de esta clase son : piridina,  
picolina (metilpiridina), metilpiperidina y metilpirroli-  
dina.

Las aminas terciarias particularmente preferidas  
por la solicitante en el procedimiento de la presente in-  
vención, son la alcohol de 12 a 14 átomos de carbono-dime-  
til-amina, en la que la cadena de alcoholo deriva del al-  
cohol de coco o de las olefinas de Ziegler, la alcohol-ben-  
cil-dimetil-amina, en la que el grupo alcoholo contiene de  
10 a 14 átomos de carbono, y la dialcoholo de 16 a 18 áto-  
mos de carbono-metil-amina, en la que el grupo alcoholo de-  
riva de grasas animales o vegetales.

(b) El agente cuaternizante.

El otro componente de la reacción es un agente  
cuaternizante, que es normalmente un halogenuro orgánico,

metosulfato, toluensulfonato o fosfato, o un epóxido. Un requerimiento de la presente invención es que uno de los reaccionantes sea relativamente volátil con relación al otro, y que tenga un punto de ebullición, a la presión atmosférica, inferior a 200°C, encontrándose dentro de esta categoría la mayoría de los agentes cuaternizantes comunes. También es conveniente que este componente sea utilizado en exceso con relación a la cantidad requerida para la conversión estequiométrica del otro componente para formar el agente tensioactivo catiónico, siendo factible el utilizarlo en cantidades de hasta 4,0 moles en exceso. Sin embargo, el emplearlo con un exceso inferior a 1,0 moles, preferiblemente con un exceso de aproximadamente 5 a 10% en moles, es normalmente suficiente para forzar a que la reacción sea completa. Posteriormente, el exceso que no ha reaccionado se separa por evaporación, la cual puede tener lugar a la presión atmosférica o bajo vacío.

Los agentes cuaternizantes típicos son los halogenuros de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo, en particular, los bromuros y cloruros. Pueden emplearse también los sulfatos de dimetilo y de dietilo, y el cloruro de alilo es un ejemplo de un grupo orgánico distinto del alcohol. Puede obtenerse una combinación de reaccionantes alternativa, mediante la reacción de un halogenuro orgánico de tramo de cadena largo, con una trialcoholamina de cadena corta, siendo ejemplos típicos del halogenuro un bromuro de alcohol de 12 a 14 átomos de carbono o un cloruro de alcohol de 10 a 18 átomos de carbono-bencilo. En esta combinación, la amina terciaria sería el componente

30

160379

volátil que estaría presente en exceso y que sería separado por evaporación, después de completada la reacción.

Preferiblemente, el punto de ebullición del agente cuaternizante, a la presión atmosférica, es inferior a 100°C, ya que esto requiere menos calentamiento de la mezcla de reacción y reduce o elimina, también, la necesidad de un tratamiento a vacío para separar la totalidad de las trazas de agente cuaternizante que no ha reaccionado. Los agentes cuaternizantes más preferidos a este respecto, son aquellos que son gaseosos en las condiciones ambiente, es decir, los cloruros de metilo y etilo, el bromuro de metilo y el óxido de etileno. En una realización altamente preferida de la invención, la cuaternización se realiza con óxido de alcoholeno de 2 a 4 átomos de carbono, preferiblemente con óxido de etileno u óxido de propileno. Esta realización requiere la presencia de un ácido, que proporciona una fuente de ión hidrógeno para favorecer la reacción deseada y que proporciona, también, el ión de carga opuesta para el agente tensioactivo catiónico. Los ácidos adecuados para esta finalidad son los haloácidos, los ácidos sulfúrico y nítrico, el ácido oxálico, los ácidos carboxílicos alifáticos de 1 a 20 átomos de carbono, el ácido benzoico y los ácidos benceno-, toluen-, xilen- y cumeno-sulfónicos. Los ácidos carboxílicos adecuados para los fines de la presente invención, son los ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga (es decir, de 12 a 20 átomos de carbono), en particular, los ácidos grasos de 12 a 18 átomos de carbono.

(c) El medio de reacción orgánico.

El medio de reacción orgánico es un compuesto

orgánico soluble en agua o dispersable en agua, de un peso molecular mayor de 240, que está en fase líquida a una temperatura a la cual puede realizarse la cuaternización sin una decoloración o descomposición excesivas de los reaccio-

5 nantes. El medio de reacción tiene, preferiblemente, un punto de fusión inferior a 100°C, deseablemente inferior a 50°C y, lo más preferiblemente, tiene un punto de reblandecimiento dentro del margen de los 30 a los 40°C. Es preferible, aunque no absolutamente esencial, que el medio de

10 reacción orgánico tenga algún grado de polaridad, con el fin de que ayude a la reacción de cuaternización. Esto es particularmente deseable si se utiliza un epóxido como agente cuaternizante y, por esta razón, para las reacciones de cuaternización en las que interviene un epóxido, se

15 prefieren los compuestos que contienen un grupo hidroxilo. Los compuestos adecuados incluyen los alcoholes grasos superiores, es decir, aquellos que tienen un promedio de por lo menos 16 átomos de carbono, las alcohilo de 10 a 13 átomos de carbono-alcanolamidas y los condensados de óxido de polietileno, en particular, aquellos que tienen un peso mo-

20 lecular mayor de 300.

Los compuestos condensados de óxido de polietileno no adecuados son los polietilenglicoles de pesos moleculares entre 400 y 20.000, en particular, aquellos que tienen

25 un peso molecular comprendido entre 2.000 y 20.000. También son adecuados los condensados de poli(óxido de etileno) tensioactivos, no iónicos, tales como los alcoholes etoxilados de 10 a 18 átomos de carbono, los ácidos grasos de 10 a 18 átomos de carbono, los alcohilfenoles de 6 a 12

30 átomos de carbono, los ésteres alifáticos y heterocíclicos

de 10 a 18 átomos de carbono, y las amidas de ácidos grasos de 10 a 22 átomos de carbono.

Los agentes tensioactivos no iónicos adecuados, a base de alcoholes alifáticos, son productos de condensación de alcoholes primarios y secundarios, con entre 4 y aproximadamente 30 moles de óxido de etileno. La cadena alcohólica del alcohol alifático puede ser recta o ramificada y, generalmente, contiene entre aproximadamente 8 y - aproximadamente 22 átomos de carbono. Ejemplos de tales alcoholes etoxilados incluyen el producto de condensación del alcohol miristílico con aproximadamente 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y el producto de condensación de aproximadamente 9 moles de óxido de etileno con alcohol de coco (una mezcla de alcoholes grasos con cadenas alcohólicas que varían de longitud entre 10 y 14 átomos de carbono). Ejemplos de agentes tensioactivos no iónicos, industrialmente asequibles, de este tipo, incluyen el Tergitol 15-S-9, vendido por la Union Carbide Corporation, el Neodol 45E9, vendido por la Shell Chemical Company, y el Kyro EO vendido por la Procter & Gamble Company. Otros etoxilatos de alcohol adecuados incluyen:

Alcohol  $C_{16}-C_{18}$  de sebo ( $E_{25}$ )

Alcohol  $C_{14}-C_{15}$  lineal ( $E_5$ )

Alcohol  $C_{14}-C_{15}$  ( $E_7$ )

Alcohol  $C_{12}-C_{13}$  ( $E_6$ )

Alcohol  $C_9-C_{11}$  ( $E_5$ )

Alcohol  $C_{10}-C_{13}$  ramificado ( $E_4$ )

Alcohol s- $C_{11}-C_{15}$  lineal ( $E_5$ )

Alcohol s- $C_{11}-C_{15}$  ( $E_7$ )

Alcohol s- $C_{11}-C_{15}$  ( $E_9$ )

30

160379

Los etoxilatos de alcohol, tales como los descritos en la memoria de patente británica número 1.462.134, incorporada aquí como referencia, son también útiles en la presente invención.

5 Los etoxilatos de alcohilfenol adecuados incluyen los productos de condensación de alcohilfenoles, que tienen un grupo alcohilo que contiene entre aproximadamente 6 y aproximadamente 12 átomos de carbono, bien sea en configuración de cadena recta o de cadena ramificada, con  
 10 óxido de etileno, estando presente dicho óxido de etileno en una cantidad igual a 8-20 moles de óxido de etileno por mol de alcohilfenol. El sustituyente alcohilo de tales compuestos puede derivar, por ejemplo, de propileno polimerizado, di-isobutileno, y similares. Ejemplos de compuestos de este tipo incluyen nonilfenol condensado con aproximadamente 9,5 moles de óxido de etileno por mol de nonilfenol; dodecilfenol condensado con aproximadamente 12 moles de óxido de etileno por mol de fenol, dinonilfenol condensado con aproximadamente 15 moles de óxido de etileno por mol de fenol; y di-isooctilfenol condensado con aproximadamente 15 moles de óxido de etileno por mol de fenol. Los  
 20 agentes tensioactivos no iónicos, industrialmente asequibles, de este tipo, incluyen Igepal CO-630, vendido por la GAF Corporation, y Triton X-45, X-114, X-100 y X-102, todos ellos vendidos por la Rohm & Haas Company.

Otros etoxilatos de fenol adecuados incluyen:

Alcohilo C<sub>8</sub> lineal-fenol (E<sub>5</sub>)

Alcohilo C<sub>8</sub> fenol (E<sub>8</sub>)

Alcohilo C<sub>9</sub> fenol (E<sub>6</sub>)

Alcohilo C<sub>9</sub> fenol (E<sub>9</sub>)

30

160379

Los etoxilatos de ácidos grasos adecuados incluyen ácido graso de coco ( $E_5$ ) y ácido graso oleico ( $E_{10}$ ), mientras que los etoxilatos de esteres incluyen:

5 Monooleato de sorbitan ( $E_5$ )

Trioleato de sorbitán ( $E_{20}$ )

Monoestearato de sorbitán ( $E_4$ )

Triestearato de sorbitán ( $E_{20}$ )

10 Otros agentes tensioactivos no iónicos utilizables aquí, incluyen los productos de condensación de óxido de etileno, con el producto resultante de la condensación de óxido de propileno con propilenglicol. Los agentes tensioactivos de este tipo son asequibles industrialmente de la Wyandotte Chemicals Corporation, bajo el nombre comercial "Pluronic".

15 Los materiales particularmente preferidos son los etoxilatos de alcoholes primarios de cadena lineal y los etoxilatos de alcohol primario de cadena ramificada, tales como los alcoholes lineales de 14 a 15 átomos de carbono, condensados con de 7 a 15 moles de óxido de etileno, que pueden adquirirse de la Shell Oil Co., bajo las marcas registradas "Neodol" y "Dobanol", y los etoxilatos de alcohol de cadena ramificada de 10 a 13 átomos de carbono, que pueden obtenerse de Liquichimica SA, bajo la marca registrada "Lial".

25 La reacción de cuaternización se realiza utilizando técnicas muy conocidas en el ramo. El componente de la reacción de cuaternización, relativamente no volátil, normalmente una amina terciaria que contiene uno o más restos hidrocarbonados de cadena larga, se mezcla con el medio de reacción orgánico, calentando este último, si es

30

necesario, para obtener un líquido flúido de baja viscosidad. Es deseable una temperatura de reacción no superior a los 100°C, preferiblemente inferior a 50°C, con el fin de evitar la formación de cuerpos coloreados, aunque pueden tolerarse temperaturas más altas, si se utiliza una capa protectora de gas inerte. La mezcla se agita y, seguidamente, se introduce el agente cuaternizante en una cantidad en exceso de la requerida estequiométricamente, sometiendo a reflujo la mezcla de reacción para conservar los reaccionantes. Como se ha mencionado en lo que antecede, los agentes cuaternizantes más preferidos son los gases o los líquidos de bajo punto de ebullición, y éstos se añaden convenientemente en forma de líquidos previamente enfriados, para facilitar el control de la reacción. En tales circunstancias, se utiliza también un sistema de reflujo a baja temperatura, siendo el refrigerante más común la acetona enfriada mediante dióxido de carbono sólido.

A medida que transcurre la reacción, el agente tensioactivo catiónico aparece normalmente en forma de un sólido dispersado en el medio de reacción, y aumenta la viscosidad de este último. Este aumento de viscosidad limita la concentración de agente tensioactivo catiónico en una mezcla de reacción heterogénea, hasta un máximo de aproximadamente un 50% en peso, es decir, una relación en peso de medio de reacción a agente tensioactivo catiónico de 1:1. Sin embargo, en ciertas realizaciones de la invención, especialmente aquellas en las que el agente tensioactivo catiónico tiene un punto de fusión inferior a 100°C aproximadamente, o en las que el ión de carga opuesta es un carboxilato alifático de cadena larga, tal como

oleato o estearato, y el medio de reacción es un agente tensioactivo no iónico etoxilado, la mezcla de reacción es un líquido fluido a temperaturas superiores a los 40°C. En tales sistemas de reacción, la concentración de agente tensioactivo catiónico puede alcanzar el 66%, es decir, una relación en peso de medio de reacción: agente tensioactivo catiónico de 1:2, aunque se prefiere que la relación de medio de reacción: agente tensioactivo catiónico sea normalmente mayor de 2:3. Además, se ha encontrado que cuando se utilizan óxidos de alcoholeno como agente cuaternizante, las temperaturas de reacción superiores a los 50°C conducen a reacciones secundarias excesivas y, por lo tanto, es altamente deseable mantener la temperatura de reacción para dichas cuaternizaciones, por debajo de este valor, preferiblemente, por debajo de aproximadamente 45°C. Esto, a su vez, impone limitaciones a la concentración de agente tensioactivo catiónico que puede manipularse en el medio de reacción y, por lo tanto, para los agentes tensioactivos catiónicos hidroxialcoholados, se prefiere la relación en peso de medio de reacción a agente tensioactivo cuaternario sea mayor de 1:1.

El límite inferior de concentración de agente tensioactivo catiónico en el medio de reacción, no depende de las características físicas de la mezcla de reacción, sino más bien de la exactitud con la que los componentes de amina terciaria y agente cuaternizante pueden ser alimentados al medio. Se ha encontrado que una concentración de agente tensioactivo catiónico de aproximadamente un 2% en peso, en la mezcla de reacción (es decir, una relación de medio de reacción: agente tensioactivo catiónico de 50:1)

es un mínimo practicable, siendo una concentración mínima preferida la de un 9% (es decir, una relación de 10:1).

5 Cuando se ha completado la cuaternización, se trata la mezcla líquida para separar el exceso de componente relativamente volátil. En el caso de componentes volátiles que tengan puntos de ebullición comprendidos entre 50 y 200°C, puede ser necesaria la aplicación de calor y, también, de vacío, para efectuar esta separación, junto con agitación y, quizá, burbujeo con un gas inerte. En las realizaciones preferidas de la reacción, en las que el agente cuaternizante es un líquido de bajo punto de ebullición o un gas a las temperaturas del ambiente, sólo es necesario calentar poco la mezcla, o no calentarla en absoluto, pero, en todos los casos, la mezcla de medio de reacción y el agente tensioactivo catiónico puede utilizarse sin ninguna operación adicional de separación o de cristalización.

10

15

Como se ha mencionado en lo que antecede, las reacciones de cuaternización transcurren en condiciones tanto anhidras como acuosas, y no es esencial excluir el agua en el procedimiento de la presente invención. Sin embargo, una de las principales ventajas del procedimiento de la presente invención, es que permite la formación de agentes tensioactivos catiónicos, sin necesidad de etapas de elaboración para separar disolventes, etc., que no forman parte del producto en el cual ha de utilizarse el agente tensioactivo catiónico.

20

25

La invención se ha descrito en términos de la cuaternización de una amina terciaria para formar un agente tensioactivo catiónico, pero la invención considera -

30

también los procedimientos en los que la amina terciaria se forma por sí misma in situ, en el medio de reacción. Un ejemplo de esto sería la reacción de una amina primaria con óxido de etileno, para formar una amina terciaria en el medio de reacción orgánico, seguida por la reacción de la amina terciaria así formada, con un agente cuaternizante de acuerdo con la invención.

En las secuencias de reacción en las que se hace reaccionar un agente epoxidante con una amina primaria o secundaria, para formar una amina terciaria, se ha encontrado necesario incluir una baja concentración de agua en la mezcla de reacción para facilitar la reacción a menos de 70°C. Es necesario un mínimo de un 2% de agua con relación al peso del medio de reacción y, más preferiblemente, la concentración se encuentra entre 5 y 10% en peso. Es factible utilizar más de un 10% de agua, pero resulta menos atractivo si existen restricciones sobre el contenido de agua del producto en el que ha de utilizarse el agente tensioactivo cuaternizado.

Las mezclas producidas de acuerdo con la presente invención son utilizables por derecho propio como medios de distribuir un agente tensioactivo catiónico en una diversidad de formas físicas, es decir, en forma de gránulos, fragmentos, copos, filamentos o aglomerados, o como un material adjunto a los detergentes granulares convencionales, mediante mezclado en seco o pulverización de la mezcla en forma de líquido fundido. Las técnicas para dicha manipulación física o incorporación de mezclas producidas de acuerdo con la invención, son bien conocidas para los expertos en la técnica y no forman parte de la presente

invención.

Ejemplos de mezclas de agente tensioactivo catiónico a base de nitrógeno - agente tensioactivo no iónico, a las que puede aplicarse el procedimiento de la presente invención, se describen en la solicitud de patente europea publicada, a nombre de Cockrell, número 78200064.0, y que se incorpora aquí como referencia.

Otro sistema de agente tensioactivo catiónico a base de nitrógeno, al cual puede aplicarse el procedimiento de la presente invención, se describe en la patente de Estados Unidos número 3.936.537, expedida el 3 de febrero de 1976 a nombre de Baskerville & Shiro, e incorporada - aquí como referencia. Sin embargo, la mezcla resultante del procedimiento de la presente invención, es especialmente adecuada como fuente de material de agente tensioactivo catiónico en el producto aditivo para el lavado a máquina de lencería, descrito en la solicitud de patente - europea publicada número 78200051.7.

La invención se ilustra adicionalmente en los siguientes ejemplos, en los cuales todos los porcentajes están en peso, a menos que se indique de otro modo.

#### Ejemplo 1

28,37 g de un alcohol primario de 14 a 15 átomos de carbono, substancialmente lineal, condensado con un promedio de 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y 8,82 g (0,04 moles) de alcohol lineal de 12 a 14 átomos de carbono-dimetilamina (distribución de la longitud de cadena de alcohol: 81% C<sub>12</sub>, 14% C<sub>14</sub>, 5% >C<sub>16</sub>, peso molecular medio 220,4), se pesaron en un recipiente de reacción

provisto de un embudo de goteo y de un condensador de reflujo refrigerado mediante una mezcla de anhídrido carbónico sólido y acetona. La mezcla se calentó a 27°C sobre un baño de aceite, utilizando un agitador magnético para agitar el contenido y, a esta temperatura, la amina era completamente soluble en el etoxilato. 4,2 g de bromuro de metilo (correspondientes a 1,1 equivalentes molares) se enfriaron previamente a -20°C y se añadieron, a través del embudo de goteo, al recipiente de reacción. La mezcla de reacción se volvió viscosa, se interrumpió la agitación y se mantuvo la mezcla durante hora y media a reflujo, para evitar la pérdida de bromuro de metilo. Después de esto, se licuó la mezcla, calentándola hasta aproximadamente 45°C, y se aplicó vacío para separar las últimas trazas de bromuro de metilo, después de lo cual se la dejó enfriar seguidamente hasta 20°C, para dar un producto sólido blanco. Por cromatografía gas-líquido pirolítica se estableció la presencia de un compuesto cuaternario, que era casi enteramente  $C_{12,5}N_{26}N^+(CH_3)_3Br^-$ , y por valoración volumétrica se estableció que la cuaternización era completa en un 93,2%. Se encontró que el producto contenía 28,75 % de agente tensioactivo catiónico y 71,25% de polietoxilato. En un experimento similar realizado utilizando un exceso molar del 100% de bromuro de metilo, se obtuvo un rendimiento del 92,7% de agente tensioactivo catiónico, en un producto que comprendía 28,5% de agente tensioactivo catiónico y 71,5% de polietoxilato. El uso de más de un 10% de exceso molar de agente cuaternizante, aunque factible, es, por lo tanto, innecesario para los fines de obtener una reacción óptimamente completa.

En el experimento anterior, el bromuro de metilo se reemplaza por cantidades equimolares de cloruro de metilo o de cloruro de alilo, obteniéndose resultados similares. Se obtienen también los mismos resultados, si se reemplaza el etoxilato de alcohol primario  $C_{14}-C_{15}$ , por nonilfenol ( $E_6$ ), alcohol secundario  $C_{11}-C_{15}$  ( $E_7$ ), o polietilenglicol de peso molecular 10.000.

### Ejemplo 2.

8,82 g de alcohol lineal  $C_{12}-C_{14}$ -dimetilamina y 28,37 g de un alcohol primario  $C_{14}-C_{15}$  substancialmente lineal, condensado con un promedio de 15 grupos de óxido de etileno por mol de alcohol, se pesaron en un recipiente de reacción, siguiendo el procedimiento del ejemplo 1. Se calentó la mezcla a 45°C, con agitación, y se añadieron 19,0 g de bromuro de metilo (enfriado previamente a -20°C), correspondientes a un exceso de 4,0 moles. La mezcla se volvió viscosa y se dejó aumentar la temperatura hasta 50°C, con el fin de permitir que continuara la agitación. Después de someter a reflujo a 50°C durante 3 horas, utilizando un condensador de anhídrido carbónico sólido y acetona, se dejó enfriar el producto sin el condensador, con el fin de evaporar el exceso de bromuro de metilo.

El análisis del producto mediante cromatografía gas-líquido demostró la casi completa conversión de la amina terciaria en el bromuro de amonio cuaternario, y la valoración volumétrica catiónica confirmó esto, siendo la reacción completa en un 94,0 %. El producto resultante contenía 28,9 % de agente tensioactivo catiónico y 71,1 % de etoxilato no iónico.

En los ejemplos anteriores, el bromuro de metilo puede reemplazarse por cantidades equimolares de cloruro de metilo o de cloruro de alilo, obteniéndose resultados equivalentes. La alcoholo  $C_{12}-C_{14}$ -dimetilamina puede reemplazarse también por una cantidad equimolar de alcoholo  $C_{12}-C_{14}$ -dietanolamina, miristilmetiletanolamina, dodecibencildimetilamina, piridina, metilpiperidina o miristilmetilbencilamina, para dar resultados similares.

### Ejemplo 3.

14,22 g (0,05 moles) de ácido esteárico de calidad para bioquímica, 11,02 g (0,05 moles) de alcoholo  $C_{12}-C_{14}$ -dimetilamina (peso molecular 220,4), y 45,25 g de alcohol primario lineal  $C_{14}-C_{15}$ , condensado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, se pesaron en un recipiente de reacción y se calentaron a 45°C, siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1. Se obtuvo una solución transparente. Se agitó la mezcla, se enfrió a 30°C, a la cual temperatura la solución se volvió turbia, y se añadieron, a través del embudo de goteo, 6,6 g de óxido de etileno (0,15 moles) enfriados previamente a -50°C. La mezcla de reacción formó espuma y se formó un sólido blanco, que permaneció suspendido en el medio de reacción. Se continuó la agitación a una temperatura de 30-35°C durante 4 horas, bajo un condensador de reflujo de anhídrido carbónico sólido y acetona, después de lo cual se dejó la mezcla de reacción en reposo a la temperatura ambiente, hasta formar un sólido céreo blanco. El análisis por cromatografía gas líquido pirolítica del producto demostró la presencia de un grupo hidroxietilo en el átomo de nitrógeno, y la

valoración volumétrica catiónica estableció que la formación de estearato de alcohol  $C_{12}$ - $C_{14}$ -dimetilhidroxietilamónico se había completado hasta un 85%, correspondiente a un 32,3% de la mezcla. Esta mezcla contenía también algo de hidróxido de alcohol-dimetil-hidroxietilamónico, el cual, por adición de más ácido esteárico, reaccionó para dar estearato de amonio cuaternario adicional, de tal manera que la conversión total del material de partida amónico era aproximadamente de un 94%, y el estearato de amonio cuaternario comprendía 35,3% de la mezcla, siendo el resto el alcohol primario etoxilado y cantidades trazas de ácido esteárico.

Se obtienen resultados similares a los anteriores, si se reemplaza el ácido esteárico por una cantidad equimolar de ácido láurico o mirístico, o si el etoxilato de alcohol primario  $C_{14}$ - $C_{15}$  ( $E_7$ ) se reemplaza, por ejemplo por alcohol primario  $C_9$ - $C_{11}$  (promedio  $C_{10}$ ) ( $E_8$ ), alcohol primario  $C_{12}$ - $C_{13}$  ( $E_6$ ), polietilenglicol de peso molecular 10.000, alcohol  $C_{14}$ -dietanolamida, o trioleato de sorbitán ( $E_{20}$ ).

#### Ejemplo 4.

44,09 g de la alcohol  $C_{12}$ - $C_{14}$ -dimetilamina utilizada en el ejemplo 1, y 100,31 g de alcohol primario lineal  $C_{14}$ - $C_{15}$  condensado con un promedio de 7 grupos de óxido de etileno por mol de alcohol, se pesaron en un matraz de Dreschel. La mezcla se agitó y se trató con ácido clorhídrico gaseoso anhidro (producido mediante un generador de ácido clorhídrico), hasta que se absorbieron aproximadamente 7,3 g de ácido clorhídrico. La mezcla tratada se pur

gó con nitrógeno, hasta que los gases de salida tenían un pH de 4,0, demostrando seguidamente el análisis, que la formación del clorhidrato de amina se había completado en un 99,6%. La mezcla de clorhidrato de amina-etoxilato de alcohol se trasladó a un autoclave, la cual se cerró her-  
5 méticamente a continuación, antes de la introducción de 23,52 g de óxido de etileno, representando esta cantidad un exceso de 2,0 moles con relación a la cantidad requeri-  
da para la conversión estequiométrica del clorhidrato en  
10 la sal de amonio cuaternario. Seguidamente, se calentó el autoclave a 80°C, sacudiéndolo para agitar el contenido y, después de desconectar los calentadores, continuó aumentan-  
do la temperatura hasta 90°C, y permaneció a una temperatu-  
ra superior a 70°C, durante 4 horas, antes de enfriarse na-  
15 turalmente, a lo largo de un período de 24 horas, hasta la temperatura ambiente.

Después de poner el autoclave en comunicación con la atmósfera, se retiró el producto de reacción semi-sólido, se calentó y se purgó con nitrógeno, hasta alcan-  
20 zar un peso constante. Se encontró un aumento de peso de un 4% con relación al debido a la absorción teórica de óxido de etileno, creyéndose que esto es debido a una con-  
densación adicional del óxido de etileno con etoxilato de alcohol. El análisis mediante valoración volumétrica del  
25 producto, proporcionó una concentración de 34,2 % de cloruro de alcoholo C<sub>12,5</sub>-dimetil-hidroxiethylamonio (rendimiento teórico 35,6%), que es, de manera virtualmente -  
cuantitativa, el aumento de peso del producto de reacción.

Ejemplo 5

500 g (1 mol-gramo) de di(seboílo hidrogenado) anina (Armeen 2HT) se mezclan con 350 g de Dobanol 45-7 y con 80 g de hidróxido sódico al 50% en un recipiente a presión, y se añaden a la mezcla 111,1 g de cloruro de metilo, la cual se mantiene seguidamente a una temperatura de 64°C, durante 18 horas. El cloruro sódico formado en la reacción se separa subsiguientemente por centrifugación, y el producto cuaternizado remanente tiene una relación en peso de medio de reacción : sal de amonio cuaternario de 2 : 3.

15

20

25

30

160379

REIVINDICACIONES

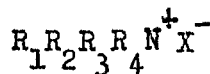
5 Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para producir obtener una mezcla íntima de un agente tensioactivo catiónico a base de nitrógeno y un compuesto soluble en agua o dispersable en agua, caracterizado porque comprende las operaciones de : (a) cuaternizar una amina terciaria para formar un agente tensioactivo catiónico en un medio de reacción líquido que comprende un compuesto orgánico soluble en agua o dispersable en agua, de peso molecular mayor de 15 240, siendo uno de los reaccionantes de cuaternización relativamente volátil con relación al otro reaccionante o reaccionantes, y teniendo un punto de ebullición, a la presión atmosférica, inferior a 200°C, estando presente 20 dicho reaccionante volátil en un exceso estequiométrico, (b) tratar la mezcla de agente tensioactivo catiónico - medio de reacción, a una temperatura no superior a 200°C, para separar cualquier reaccionante volátil sin reaccionar y dejar una mezcla íntima, en la que la relación de medio 25 de reacción orgánico a agente tensioactivo catiónico se encuentra en el margen de 50:1 a 1:2, en peso.

30 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual la relación en peso de medio de reacción a agente tensioactivo catiónico se encuentra en el margen de 9:1 a 2:3, preferiblemente, de 2:1 a 1:1.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 2ª, en el cual los reaccionantes y el medio de reacción son substancialmente anhidros.

5 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el cual el agente tensioactivo catiónico es un agente tensioactivo de amonio cuaternario, de fórmula:



15 en la que  $R_1$  es un grupo alcoholo  $C_8-C_{20}$  ó alcoholo  $C_{10}-C_{16}$ -bencilo,  $R_2$  es un grupo alcoholo  $C_1-C_{20}$ ,  $R_3$  y  $R_4$  están independientemente seleccionados de entre los grupos alcoholo  $C_1-C_4$  e hidroxialcoholo  $C_1-C_4$ , y X es un ión de carga opuesta seleccionado del grupo consistente en halogenuro, sulfato, metosulfato y carboxilato  $C_{12}-C_{20}$ .

20 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el cual  $R_1$  y  $R_2$  son grupos alcoholo  $C_{16}-C_{18}$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son grupos metilo y X está seleccionado de entre cloruro, bromuro y metosulfato.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el cual el medio de reacción es un condensado de polietenoxi de un peso molecular mayor de 300.

25 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, en el cual el medio de reacción está seleccionado de entre polietilenglicoles de peso molecular comprendido entre 2.000 y 20.000, y condensados de óxido de polietileno de alcoholes  $C_{10}-C_{20}$  primarios y secundarios y alcoholo  $C_6-C_{12}$ -fenoles, que contienen de 4 a 30 grupos

de óxido de etileno por molécula de alcohol, o de 8 a 20 grupos de óxido de etileno por mol de alcohilfenol.

5 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el cual el medio de reacción tiene un punto de fusión inferior a 100°C, preferiblemente inferior a 50°C.

10 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el cual el reaccionante volátil está seleccionado de entre halogenuros de alcoholo  $C_1-C_4$ , sulfato de dimetilo, alcoholo  $C_1-C_4$ -dimetilaminas, alcoholo  $C_1-C_2$ -dimetilaminas, y 1-metil-3-pirrolina.

15 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª, en el cual el reaccionante volátil es un óxido de alcoholeno  $C_2-C_4$ , y los reaccionantes incluyen un ácido seleccionado de entre haloácidos, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido oxálico, ácidos carboxílicos alifáticos  $C_1-C_{20}$ , ácido benzoico y ácidos benceno-, toluen-, xilen- y cumeno-sulfónicos.

20 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª, en el cual el ácido es un ácido graso  $C_{12}-C_{18}$ .

12ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UNA MEZCLA INTIMA DE UN AGENTE TENSICATIVO CATIONICO A BASE DE NITROGENO Y UN COMPUESTO SOLUBLE EN AGUA O DISPERSABLE EN AGUA".

25

30

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 04. ABR. 1979

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poderes,

10

15

20

25

30

GR. 160379