



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 299 717**

51 Int. Cl.:
C07C 43/11 (2006.01)
C07C 41/03 (2006.01)
C11D 1/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03747125 .7**
86 Fecha de presentación : **25.04.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1501776**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.02.2005**

54 Título: **C₁₀-alcanolalcoxilatos y su empleo.**

30 Prioridad: **26.04.2002 DE 102 18 754**
18.09.2002 DE 102 43 360

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2008

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Ruland, Alfred;**
Scholtissek, Martin;
Oetter, Günter y
Taeger, Klaus

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 299 717 T3

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

ES 2 299 717 T3

DESCRIPCIÓN

C₁₀-alcanolalcoxilatos y su empleo.

5 La presente invención se relaciona con el empleo de C₁₀-alcanolalcoxilatos, estos C₁₀-alcanolalcoxilatos y procedimientos para su elaboración.

10 Los alcoxilatos de alcoholes alifáticos se emplean en gran medida como tensoactivos y emulgentes. Las propiedades de mojados y emulgentes dependen además fuertemente del tipo de alcohol y del tipo y cantidad de aductos de alcóxido.

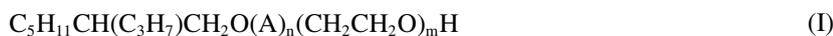
15 La WO 94/11331 se relaciona con el empleo de alcoxilatos de 2-propilheptanol en composiciones detergentes para el desengrasado de superficies duras. Los alcoxilatos presentan de 2 a 16 grupos óxido de alquileo. La parte predominante de los grupos óxido de alquileo se encuentra preferentemente en forma de óxido de etileno. Conforme a los ejemplos, se emplean exclusivamente alcoholes etoxilados. Se describe además, que los alcoholes pueden hacerse reaccionar primero con óxido de etileno y después con óxido de propileno. Para estos alcoxilatos no se indica, no obstante, ningún ejemplo o propiedad. Se implementa, que los alcoxilatos descritos muestran un buen efecto detergente y de mojado, asociado a una escasa formación de espuma. Se indica además, que los alcoxilatos tienen un efecto espesante deseado en las formulaciones.

20 La WO 94/11330 se relaciona con alcoxilatos de 2-propilheptanol y su empleo. En los alcoxilatos hay 2-propilheptanol, transformado primero con de 1 a 6 moles de óxido de propileno y después con de 1 a 10 moles de óxido de etileno. Conforme a los ejemplos, se emplea un 2-propilheptanol reaccionado primero con 4 moles de óxido de propileno y después con 6 moles de óxido de etileno. Se indica, que los aductos de óxido de alquileo muestran una mejor razón de comportamiento espumoso a efecto detergente. Se indica además, que los alcoxilatos muestran un buen comportamiento tensoactivo. Se emplean en composiciones detergentes para la limpieza de materiales textiles.

25 La US 2,508,036 se relaciona con el empleo de etoxilatos de 2-n-propilheptanol, conteniendo de 5 a 15 moles de óxido de etileno, como tensoactivos en disoluciones acuosas. Se describe, que los productos pueden emplearse como tensoactivos en los detergentes. Los procedimientos para la alcoxilación de 2-propilheptanol son en principio conocidos, gracias al estado actual de la técnica. En la WO 01/04183 se describe, por ejemplo, un procedimiento para la etoxilación de compuestos de arranque hidroxifuncionales, que se efectúa en presencia de un compuesto de cianuro doblemente metálico como catalizador.

30 Es un objetivo de la presente invención la preparación de alcanolalcoxilatos, que resulten apropiados como emulgentes, reguladores de espuma y como tensoactivos para superficies duras. Los alcoxilatos deberían presentar particularmente un buen comportamiento emulgente y un pequeño ángulo de contacto respecto a las superficies duras durante la aplicación. Deberían reducir además la tensión de la superficie límite en sistemas líquidos. Los alcoxilatos deberían mostrar generalmente un espectro de propiedades favorable en el caso de sus empleos como emulgentes, reguladores de espuma o como tensoactivos. Los productos deberían presentar además un perfil ecológico favorable, es decir, no ser tóxico para el agua: valores EC 50 para algas, Daphnie o pescado mayores de 10 mg/l; así como ser ligeramente degradable acorde a la OECD 301 A - F. A tal efecto el contenido en alcohol residual debería reducirse frente a los etoxilatos. Por tanto, debería evitarse el olor originado por el contenido en alcohol residual considerado molesto para una multitud de aplicaciones.

35 El objetivo se resuelve, conforme a la invención, con el empleo de alcoxilatos de Fórmula general (I)



50 con el significado

A butenoxi, pentenoxi o preferentemente propilenoxi,

55 n número en el rango de 1 a 8,

m número en el rango de 2 a 20,

60 como emulgente, regulador de la espuma y como tensoactivo para superficies duras. Se ha descubierto, conforme a la invención, que los anteriores alcoxilatos de Fórmula general (I) presentan excelentes propiedades emulgentes y se pueden emplear como humectantes no o poco espumantes para superficies duras. Los alcoxilatos tienen un pequeño ángulo de contacto durante el mojado de las superficies duras y permiten el ajuste de bajas tensiones de la superficie límite en sistemas líquidos.

65 Por tanto, los alcoxilatos de Fórmula general (I) se pueden emplear de manera especialmente favorable, en formulaciones tensoactivas para la limpieza de superficies duras, en tensoactivos, formulaciones cosméticas, farmacéuticas y fitosanitarias, pinturas, revestimientos, adhesivos, desengrasantes para cuero, formulaciones para el procesamiento de metales, industria alimentaria, tratamiento de aguas, industria papelera, fermentación, procesamiento de minera-

ES 2 299 717 T3

les y en polimerizaciones por emulsión. A continuación se entra más detalladamente en los ámbitos individuales de aplicación.

5 En la Fórmula general (I), n es preferentemente un número en el rango de de 1 a 6, de manera especialmente preferente de 1 a 4, particularmente de 1,3 a 2,3. Conforme a un modo de ejecución especialmente preferente, n es un número en el rango de 1,2 a 1,8, de manera especialmente preferente de 1,3 a 1,7, particularmente de 1,4 a 1,6, de manera especialmente aproximada 1,5. m es preferentemente un número en el rango de 3 a 14, de manera especialmente preferente de 3 a 10.

10 En los alcoxilatos conformes a la invención hay, en el residuo alcohólico, a continuación, primero unidades de óxido de propileno y seguidas de unidades de óxido de etileno. Si n y m tienen un valor de más de 1, los correspondientes radicales alcoxi se encuentran en forma de bloque. n y m designan además un valor medio resultante como promedio para los alcoxilatos. Por tanto, n y m pueden también desviarse de los valores enteros. Durante la alcoxilación de alcoholes se obtiene generalmente una distribución del grado de alcoxilación, que puede ajustarse en cierta medida mediante el empleo de diferentes catalizadores de alcoxilación. En los alcoxilatos empleados conforme a la invención se hizo reaccionar el alcohol primero con óxido de propileno y después con óxido de etileno.

La presente invención hace también referencia a los alcoxilatos de Fórmula general (I)



con el significado

25 A butenoxi, pentenoxi o preferentemente propilenoxi,

n número en el rango de más de 1 a menos de 2, particularmente de 1,2 a 1,8; cuando A significa butenoxi, de 1 a 1,8, preferentemente de 1,2 a 1,8,

30 m número en el rango de 3 a 14.

n es además preferentemente un número en el rango de 1,3 a 1,7, particularmente de 1,4 a 1,6. n tiene de manera especialmente preferente un valor de aprox. 1,5. m es preferentemente un número en el rango de 3 a 12, de manera especialmente preferente de 3 a 10, especialmente de 5 a 10.

35 En la Fórmula general (I), el radical C_5H_{11} puede tener el significado n- C_5H_{11} , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ ó $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$. También puede haber mezclas de dos o varios de estos compuestos. Los alcoxilatos pueden ser, por ejemplo, mezclas, en las que hay del 70 al 99%, preferentemente del 85 al 96% en peso de alcoxilatos A1, en los que C_5H_{11} tiene el significado n- C_5H_{11} , y del 1 al 30%, preferentemente del 4 al 15% en peso de alcoxilatos A2, en los que C_5H_{11} tiene el significado $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ y/o $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$.

40 La Fórmula general (I) comprende, por tanto, también estas mezclas. En la Fórmula general (I), el radical C_3H_7 tiene preferentemente el significado n- C_3H_7 .

45 El propilheptanol presente en los alcoxilatos puede obtenerse partiendo de valeraldehído mediante condensación aldólica y posterior hidrogenación. La producción de valeraldehído y de los isómeros apropiados se lleva a cabo por hidroformilación del buteno, tal y como se describe, por ejemplo, en la US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 32 68, Enciclopedia Ullmanns de Química Industrial, 5ª edición, tomo A1, pág. 323 y 328. La condensación aldólica posterior se describe, por ejemplo, en la US 5,434,313 y en Römpp, Vocabulario Químico, 9ª edición, palabra clave "adición de aldol" pág. 91. La hidrogenación del producto de condensación aldólica sigue las condiciones generales de hidratación.

50 Además, puede elaborarse 2-propilheptanol mediante condensación de 1-pentanol (como mezcla de los correspondientes metilbutanoles-1) en presencia de KOH a altas temperaturas, véase, por ejemplo, Marcel Guerbet, C.R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Se remite además a Römpp, Vocabulario Químico, 9ª edición, Ed. Georg Thieme Stuttgart, y las citas allí especificadas, así como a Tetraedros, vol. 23, pág. 1723 a 1733.

60 Los alcoxilatos de Fórmula general (I) se pueden obtener conforme a la invención mediante la reacción de alcoholes de Fórmula general $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{OH}$ primero con óxido de propileno y después con óxido de etileno en condiciones de alcoxilación. Las condiciones apropiadas de alcoxilación se describen, por ejemplo, en Nikolaus Schönfeldt, aductos de óxido de etileno de superficie activa, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft (sociedad editorial científica) mbH, Stuttgart 1984. La alcoxilación puede efectuarse, por ejemplo, con empleo de catalizadores alcalinos como los hidróxidos alcalinos, alcoholatos alcalinos. Mediante el empleo de estos catalizadores se obtienen propiedades especiales, particularmente de la distribución del grado de alcoxilación.

65 La alcoxilación puede efectuarse además con empleo de una catálisis de ácidos de Lewis con las propiedades especiales resultantes de esto, particularmente en presencia de $\text{BF}_3 \times \text{H}_3\text{PO}_4$, BF_3 , dieterato, SbCl_5 , $\text{SnCl}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, hidrotalcita. Resultan también apropiados como catalizador los compuestos de cianuro doblemente metálico (DMC).

ES 2 299 717 T3

Además puede separarse por destilación el alcohol en exceso, o el alcoxilato puede obtenerse mediante un proceso en dos etapas. También es posible la elaboración de alcoxilatos mixtos a partir de, por ejemplo, EO y PO, pudiendo incorporarse al radical alcohol primero un bloque de óxido de polietileno y después un bloque de óxido de etileno, o primero un bloque de óxido de etileno y después un bloque de óxido de propileno. a continuación se indican las condiciones de reacción preferentes.

La alcoxilación es catalizada preferentemente por bases fuertes, que se añaden convenientemente en forma de un hidróxido alcalino o alcalino-térreo, generalmente en una cantidad del 0,1 al 1% en peso relativo a la cantidad de alcohol R²-OH, (comp. G. Gee *et al.*, J. Chem. Soc. (1961), pág. 1345; B. Wojtech, Macromol. Quím. 66, (1966), pág. 180).

También es posible una catálisis ácida de la reacción de adición. Además de ácidos de Brönsted se emplean también ácidos de Lewis, como por ejemplo, dieterato de AlCl₃ o BF₃, dieterato, BF₃ x H₃PO₄, SbCl₄ x 2 H₂O, hidrotalcita (comp. P.H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, Nueva York (1963). Resultan también apropiados como catalizador los compuestos de cianuro doblemente metálico (DMC).

Como compuesto de DMC se pueden emplear, en principio, todos los compuestos apropiados conocidos por el experto.

Los compuestos de DMC apropiados como catalizador se describen, por ejemplo, en la WO 99/16775 y en la DE-A-101 17 273. Resultan particularmente apropiados como catalizador para la alcoxilación los compuestos de cianuro doblemente metálico de Fórmula general I:



25

donde

- 30 - M¹ es al menos un ión metálico, seleccionado del grupo compuesto por Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, V²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, Eu³⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, Ag⁺, Rh²⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ru³⁺,
- 35 - M² es al menos un ión metálico, seleccionado del grupo compuesto por Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺,
- 40 - A y X son, independientemente uno del otro, un anión, seleccionado del grupo, compuesto por haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrosil, hidrogenosulfato, fosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato o hidrogenocarbonato,
- 45 - L es un ligando miscible con agua, seleccionado del grupo compuesto por alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonatos, ureas, amidas, primarias, secundarias y terciarias aminas, ligandos con piridina-nitrógeno, nitrilos, sulfuros, fosfuros, fosfitos, fosfanos, fosfonatos y fosfatos,
- 50 - k es un número racional o entero mayor o igual a cero, y
- P es un aditivo orgánico,
- a, b, c, d, g y n se seleccionan de forma que se garantice la electroneutralidad del compuesto (1), pudiendo ser c = 0,
- e, el número de moléculas de ligando, es un número racional o entero mayor 0 o 0,
- 55 - f y h son, independientemente uno del otro, un número racional o entero mayor que 0 ó 0.

Como aditivos orgánicos P han de citarse: poliéteres, poliésteres, policarbonatos, éster de polialquilenglicol-sorbitan, glicidiléter de polialquilenglicol, poli(acrilamida), poli(acrilamida-co-ácido acrílico), ácido poliacrílico, poli(acrilamida-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo), polialquilacrilatos, polialquilmetacrilatos, polivinilmetiléter, poliviniléter, polivinilacetato, polivinilalcohol, poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estiro), polímeros de la oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa, poliacetatos, compuestos de superficie iónica y de superficie activa (tensoactivos), ácido galénico o sus sales, ésteres o amidas, éster carboxílico de alcoholes polivalentes y glicósidos.

Estos catalizadores pueden ser cristalinos o amorfos. Si k es igual a cero, se prefieren los compuestos de cianuro doblemente metálicos cristalinos. Si k es mayor que cero, se prefieren los catalizadores tanto cristalinos, parcialmente cristalinos, como también los sustancialmente amorfos.

ES 2 299 717 T3

Existen diferentes modos de ejecución preferidos de los catalizadores modificados. Un modo de ejecución preferente son los catalizadores de la Fórmula (I), en los que k es mayor que cero. El catalizador preferente contiene entonces al menos un compuesto de cianuro doblemente metálico, al menos un ligando orgánico y al menos un aditivo orgánico P.

5

En otro modo de ejecución preferente k es igual a cero, siendo e opcionalmente también igual a cero y X exclusivamente un carboxilato, preferentemente formiato, acetato y propionato. Estos catalizadores se describen en la WO 99/16775. En este modo de ejecución se prefieren los catalizadores de cianuro doblemente metálico cristalinos. Se prefieren además los catalizadores de cianuro doblemente metálico, tal y como se describen en la WO 00/74845, que son cristalinos y en forma de plaquitas.

10

La producción de los catalizadores modificados se lleva a cabo mediante la combinación de una disolución de sal metálica con una disolución de cianometalato, que pueden contener opcionalmente tanto un ligando orgánico L como también un aditivo orgánico P.

15

A continuación se añaden el ligando orgánico y opcionalmente el aditivo orgánico. En un modo preferido de ejecución de la producción de catalizador primero se produce una fase inactiva de cianuro doblemente metálico y, a continuación, se transforma ésta por recristalización en una fase activa de cianuro doblemente metálico, tal y como se describe en la PCT/EP01/01893.

20

En otro modo de ejecución preferente de los catalizadores, son f , e y k diferentes de cero. Se trata además de catalizadores de cianuro doblemente metálico, que contienen un ligando orgánico miscible en agua (generalmente en concentraciones del 0,5 al 30% en peso) y un aditivo orgánico (generalmente en concentraciones del 5 al 80% en peso), tal y como se describen en la WO 98/06312. Los catalizadores se pueden elaborar o bien con fuerte agitación (24000 rpm con Turrax) o con agitación, tal y como se describe en la US 5,158,922.

25

Resultan particularmente apropiados como catalizador para la alcoxilación los compuestos de cianuro doblemente metálicos, que contengan zinc, cobalto o hierro o dos de estos. Resulta especialmente apropiado, por ejemplo, el azul de Berlín.

30

Preferentemente se emplean compuestos de DMC cristalinos. En un modo de ejecución preferente se emplea un compuesto de DMC cristalino del tipo Zn-Co como catalizador, que contenga acetato de zinc como componente salino metálico adicional. Estos compuestos cristalizan en estructura monoclinica y presentan un habitus en forma de plaquitas. Estos compuestos se describen, por ejemplo, en la WO 00/74845 o en la PCT/EP01/01893.

35

Los compuestos de DMC apropiados como catalizador se pueden elaborar, en principio, en todos los tipos conocidos por el experto. Por ejemplo, los compuestos de DMC se pueden mediante precipitación directa, por el método "incipient wetness", mediante producción de una fase precursora y posterior recristalización.

40

Los compuestos de DMC se pueden emplear como polvo, pasta o suspensión o deformarse en un cuerpo moldeado, introducirse en cuerpos moldeados, espumas o similares o aplicarse sobre cuerpos moldeados, espumas o similares.

La concentración de catalizador empleada para la alcoxilación, relativa a la estructura de concentraciones finales, es típicamente menor que 2000 ppm, preferentemente menor que 1000 ppm, particularmente menor que 500 ppm, de manera especialmente preferente menor que 100 ppm, por ejemplo, menor que 50 ó 35 ppm, de manera particularmente preferente menor que 25 ppm.

45

La reacción de adición se efectúa a temperaturas de 90 a 240°C, preferentemente de 120 a 180°C, en el vaso cerrado. El óxido de alquileo o la mezcla de diferentes óxidos de alquileo se alimenta a la mezcla de alcanoles conforme a la invención y se introduce álcali a la presión de vapor de la mezcla de óxidos de alquileo imperante a la temperatura de reacción seleccionada. Si se desea, puede diluirse el óxido de alquileo con hasta aproximadamente del 30 al 60% con un gas inerte. De este modo se proporciona una seguridad adicional frente a la poliadición tipo explosión del óxido de alquileo.

50

Si se emplea una mezcla de óxidos de alquileo, se formarán cadenas de poliéter, en las que las diferentes unidades de óxido de alquileo se distribuyen de manera prácticamente estadística. Las variaciones en la distribución de las unidades a lo largo de la cadena de poliéter se originan debido a las diferentes velocidades de reacción de los componentes y también pueden obtenerse voluntariamente mediante la alimentación continua de una mezcla de óxidos de alquileo de composición programada. Si los diferentes óxidos de alquileo se llevan sucesivamente a la reacción, se obtienen cadenas de poliéter con distribución tipo bloque de las unidades de óxido de alquileo.

55

La longitud de las cadenas de poliéter fluctúa estadísticamente dentro del producto de reacción en torno a un valor medio, que corresponde esencialmente al valor estequiométrico resultante de la cantidad añadida.

60

La alcoxilación se efectúa generalmente en presencia de catalizadores básicos como KOH en sustancia. La alcoxilación puede realizarse también con empleo conjunto de un disolvente. Para la elaboración de los alcoxilatos conformes a la invención, se hacen reaccionar los alcoholes primero con una cantidad apropiada de óxido de propileno y después con una cantidad apropiada de óxido de etileno. Además, se pone en marcha una polimerización del óxido

ES 2 299 717 T3

de alquileo, en la que se obtiene necesariamente una distribución estadística de homólogos, cuyo valor medio en cuestión se indica con n y m.

5 Mediante la propoxilación efectuada primero conforme a la invención y sólo posterior etoxilación puede reducirse el contenido en alcohol residual en los alcoxilatos, ya que el óxido de propileno se añade más uniformemente al componente alcohólico. A diferencia de ello, el óxido de etileno reacciona preferentemente con etoxilatos, de forma que, en caso de un empleo inicial de óxido de etileno para la reacción con los alcoholes, resulte una amplia distribución de homólogos, así como un alto contenido en alcohol residual. La prevención de mayores concentraciones de alcohol residual presente en el producto resulta particularmente favorable por motivos odoríferos. Los alcoholes empleados
10 conforme a la invención tienen generalmente un olor propio, que puede suprimirse sustancialmente mediante la alcoxilación completa. Los alcoxilatos obtenidos por los procedimientos habituales presentan a menudo un olor propio, molesto para muchas aplicaciones.

15 No es necesario, conforme a la invención, y no se desea que haya un gran contenido residual de alcohol en los alcoxilatos conformes a la invención. Conforme a un modo de ejecución de la invención, los alcoxilatos y sus mezclas están considerablemente libres de alcoholes.

20 Los alcoxilatos conformes a la invención muestran un mejor mojado de las superficies duras, particularmente en comparación con los correspondientes alcoholes, que sólo han sido etoxilados y/o que han sido etoxilados primero y después propoxilados. Los productos, que se hayan etoxilado primero y propoxilado después, muestran un comportamiento de mojado considerablemente igual que el de los productos, que sólo se hayan etoxilado, aunque no se obtienen las propiedades favorables de mojado conformes a la invención.

25 El favorable comportamiento de mojado de los compuestos acordes a la invención puede determinarse, por ejemplo, mediante medidas del ángulo de contacto sobre vidrio, óxido de polietileno o acero. Gracias al mejor comportamiento de mojado sigue una mejor ejecución en procesos de limpieza particularmente rápidos. Esto es tan sorprendente, porque mediante el alargamiento de las cadenas del alcohol inicial se reducen convencionalmente las propiedades dinámicas y de mojado. Con los alcoxilatos conformes a la invención puede elevarse, por tanto, la velocidad de mojado de las formulaciones acuosas. Los alcoxilatos conformes a la invención se pueden emplear, por tanto, también
30 como solubilizadores, que particularmente no afectan negativamente, sino positivamente, a la capacidad de mojado de los auxiliares de mojado, también en sistemas diluidos. Se pueden emplear para el aumento de la solubilidad de los auxiliares de mojado en las formulaciones acuosas, que contengan tensoactivos no iónicos. Sirven particularmente para el aumento de la velocidad de mojado en los humectantes acuosos.

35 Los alcoxilatos conformes a la invención sirven además para la reducción de la tensión de la superficie límite, por ejemplo, en formulaciones acuosas tensoactivas. La tensión reducida de la superficie límite puede determinarse, por ejemplo, mediante la técnica de la Gota Colgante. Gracias a esto se origina también un mejor efecto de las mezclas de alcoxilatos conformes a la invención como emulgente o co-emulgente. Las mezclas de alcoxilatos conformes a la invención se pueden emplear también para la reducción de la tensión de la superficie límite para tiempos cortos de
40 convencionalmente menos de un segundo y/o para la aceleración del ajuste de la tensión de la superficie límite en formulaciones acuosas tensoactivas.

45 La presente invención se relaciona también con formulaciones de limpieza, tensoactivas, de revestimiento, adhesivas, desengrasantes de cueros, humectantes o cosméticas, farmacéuticas y fitosanitarias, que contengan al menos un alcoxilato como el definido anteriormente de Fórmula general (I). Los agentes contienen además preferentemente del 0,1 al 20% en peso de alcoxilatos. A continuación se describen a fondo los ámbitos de empleo preferentes de los alcoxilatos conformes a la invención.

Los alcoxilatos conformes a la invención se emplean preferentemente en los siguientes ámbitos:

50 - formulaciones tensoactivas para la limpieza de superficies duras: las formulaciones tensoactivas apropiadas, que se pueden aditar con los alcoxilatos conformes a la invención, se describen, por ejemplo, en Formulating Detergents and Personal Care Products of Louis Ho Tan Tai, AOCSS Press, 2000. Contienen, por ejemplo, como componentes adicionales: jabón, tensoactivos aniónicos como LAS o parafinsulfonatos o FAS o FAES, ácidos como los ácidos fosfórico, ácido amidosulfónico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido acético, otros orgánicos e inorgánicos ácidos, disolventes como etilenglicol, isopropanol, complejantes como EDTA, NTA, MGDPA, fosfonatos, polímeros como poliacrilato, copolímeros ácido maleico-ácido acrílico, donadores alcalinos como hidróxidos, silicatos, carbonatos, aceites perfumados, oxidantes como perboratos, perácidos o ácido tricloroisocianúrico, Na- o K-dicloroisocianuratos, enzimas; véase también
55 Milton J. Rosen, Manilal Dahanayake, Industrial Utilization of Surfactants, A-OCS Press, 2000 y Nikolaus Schönfeldt, Aductos de Óxido de Etileno de Superficie Activa. Aquí se discuten también, en principio, las formulaciones para las otras aplicaciones citadas. Puede tratarse de limpiadores domésticos como los limpiadores multipropósito, productos lavavajillas para el lavado tanto manual como automático de vajillas, desengrasantes de metales, aplicaciones industriales como los productos de limpieza para la industria alimentaria, lavado de botellas, etc. También puede tratarse de productos de limpieza de rodillos de impresión y de placas de impresión en la industria de la impresión. Otros constituyentes apropiados son conocidos por el experto.
65

ES 2 299 717 T3

- humectantes, particularmente para la industria de la impresión.
- formulaciones cosméticas, farmacéuticas y fitosanitarias. Las formulaciones fitosanitarias apropiadas se describen, por ejemplo, en la EP-A-0 050 228. Se pueden encontrar otros constituyentes habituales para los plaguicidas.
- pinturas, agentes de recubrimiento, colores, preparaciones de pigmentos así como adhesivos en la industria de las pinturas y de láminas.
- desengrasantes para cueros.
- procesamiento de fibras y auxiliares para la industria del papel y de la celulosa $C_6H_{10}O_5$.
- procesamiento de metales como ennoblecimiento de metales y área galvánica.
- industria alimentaria.
- tratamiento de aguas y tratamiento de agua potable.
- fermentación.
- procesamiento de minerales y control de polvo en suspensión.
- auxiliares de construcción.
- polimerización por emulsión y producción de dispersiones.
- refrigerantes y lubricantes.

Estas formulaciones contienen convencionalmente constituyentes como tensoactivos, materiales de soporte, sustancias aromáticas y sustancias colorantes, complejantes, polímeros y otros constituyentes. Las formulaciones típicas se describen, por ejemplo, en WO 01/32820. Otros constituyentes apropiados para las diferentes aplicaciones se describen ejemplarmente en la EP-A-0 620 270, WO 95/27034, EP-A- 0 681 865, EP-A-0 616 026, EP-A-0 616 028, DE-A-42 37 178 y US 5,340,495.

Los alcoxilatos conformes a la invención se pueden emplear generalmente en todos los ámbitos, en los que se precise el efecto de las sustancias de superficie activa.

Las estructuras conformes a la invención presentan una mejor tolerancia ambiental y dérmica frente a las estructuras conocidas, de forma que sean favorablemente apropiadas para una multitud de ámbitos de aplicación.

La presente invención se describe a continuación más a fondo mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Elaboración de los Alcoxilatos

Ejemplo 1

2-Propilheptanol + 1,5 PO + 6 EO

Se precargaron 790 g de 2-propilheptanol con 8,5 g de KOH, 45% en agua en un autoclave y se deshidrataron juntos a 80°C y presión reducida (aprox. 20 mbar). Entonces se añadieron a entre 120 y 130°C 518 ml de óxido de propileno y se dejaron reaccionar a esta temperatura a alta presión. El final de la reacción podía observarse en la variación de la presión. A continuación se añadieron 1470 ml de óxido de etileno a entre 145 y 155°C a lo largo de un mayor periodo a alta presión y asimismo se dejaron reaccionar. Tras el lavado con gas inerte y enfriamiento a temperatura ambiente, se neutralizó el catalizador mediante la adición de 3,8 ml de ácido acético glacial.

Ejemplo 2

2-Propilheptanol + 1,5 PO + 8 EO

Reacción como la del Ejemplo 1, la alcoxilación de 2-propilheptanol se llevó a cabo tras la adición de KOH al 45% y posterior deshidratación a aprox. 80°C con óxido de propileno y después con óxido de etileno en las razones estequiométricas correspondientes en condiciones como las indicadas en el Ejemplo 1. La neutralización se efectuó de manera análoga a la del Ejemplo 1.

ES 2 299 717 T3

Ejemplo 3

2-Propilheptanol + 1,5 PO + 10 EO

5 Se precargaron 630 g de 2-propilheptanol con 9,1 g de KOH, 45% en agua, en un autoclave y se deshidrataron juntos a 80°C y presión reducida (aprox. 20 mbar). Entonces se añadieron a entre 120 y 130°C 414 ml de óxido de propileno y se dejaron reaccionar a esta temperatura a alta presión. El final de la reacción podía observarse en la variación de la presión. A continuación se añadieron 1990 ml de óxido de etileno a entre 145 y 155°C a lo largo de un mayor periodo a alta presión y asimismo se dejaron reaccionar. Tras el lavado con gas inerte y enfriamiento a temperatura ambiente, se neutralizó el catalizador mediante la adición de 4,0 ml de ácido acético glacial.

Ejemplo Comparativo V1

2-Propilheptanol + 8 EO

15 Reacción como la del Ejemplo 1; se prescindió de la reacción con PO a menor temperatura, y se hizo reaccionar el 2-propilheptanol directamente a 145-155°C con moles de EO; la neutralización se efectuó de manera análoga a la del Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo V2

2-Propilheptanol + 8 EO + 1,5 PO

25 Reacción como en ejemplo 1; aunque el 2-propilheptanol se hizo reaccionar primero con 8 moles de EO a 145 - 155°C y, después, con 1,5 moles de PO a 120 - 130°C; la neutralización se efectuó de manera análoga a la del Ejemplo 1.

Ejemplos de aplicación

30 Los alcoxilatos y alcoxilatos comparativos conformes a la invención se emplearon para el mojado de vidrio, polietileno y acero. Se midió además el ángulo de contacto a una concentración de 0,2 g/l en agua a una temperatura de 40°C. Los resultados se resumen en las siguientes Tablas.

Tensión de la Superficie Límite

35 La tensión de la superficie límite se midió a una concentración de 1 g/l a 25°C en hexadecano y aceite de oliva. La medición se llevó a cabo por la técnica de la Gota Colgante. Los resultados se resumen asimismo en las siguientes Tablas:

40 *Ángulo de Contacto sobre Acero V2A, [Grado]*

Tiempo (s)	2-PH + 1,5 PO + 8 EO	2-PH + 8 EO + 1,5 PO	2-PH + 8 EO	Agua Desmin.
0,1 s	48	46	48	65
1 s	43	45	48	65
10 s	32	40	46	64

55 *Ángulo de Contacto sobre Polietileno [Grado]*

Tiempo (s)	2-PH + 1,5 PO + 8 EO	2-PH + 8 EO + 1,5 PO	2-PH + 8 EO	Agua Desmin.
0,1 s	57	58	65	96
1 s	52	57	64	96
10 s	40	54	64	95

ES 2 299 717 T3

Ángulo de Contacto sobre Vidrio [Grado]

Tiempo (s)	2-PH+1,5PO +8EO	2-PH+8EO+ 1,5 PO	2-PH+8EO	Agua Desmin.
0,1 s	37	39	38	41
1 s	32	33	32	40
10 s	20	24	25	39

Mojado sobre Algodón, EN 1/72,23, 0,1 g/l, 2 g/l de Carbonato Sódico en Agua Dest.

	2-PH + 1,5 PO + 8 EO	2-PH + 8 EO + 1,5 PO	2-PH + 8 EO
Tiempo (s)	10	17	15

Alcohol Residual 2-PH, Determinado por Cromatografía de Gases con Estándar Interno

	2-PH + 1,5 PO +8EO	2-PH + 8 EO + 1,5 PO	2-PH + 8 EO
g/100 g	0,8	1,9	4,3

Tensión de la Superficie Límite, Técnica de la Gota Colgante, 1 g/l, 25°C, Valores tras 10 min.

(mN/m)	2-PH + 1,5 PO + 8 EO	2-PH + 8 EO + 1,5 PO	2-PH + 8 EO
Hexadecano	7,7	13,9	13,2
Aceite de Oliva	5,2	8,0	8,4

2º Ejemplo

Ángulo de Contacto sobre Acero V2A, [Grado]

Tiempo (s)	2-PH + 1,5 PO +6EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH + 6 EO	Agua Desmin.
0,1 s	42	46	48	65
1 s	35	43	46	65
10 s	23	37	42	64

ES 2 299 717 T3

Ángulo de Contacto sobre Polietileno [Grado]

Tiempo (s)	2-PH + 1,5 PO + 6 EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH + 6 EO	Agua Desmin.
0,1 s	55	56	62	96
1 s	48	54	61	96
10 s	36	48	59	95

Ángulo de contacto sobre Vidrio [Grado]

Tiempo (s)	2-PH + 1,5 PO + 6 EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH + 6 EO	Agua Desmin.
0,1 s	28	32	36	42
1 s	21	24	31	41
10 s	9	17	22	40

Mojado sobre Algodón, EN 1772, 23°C, 1 g/l, 2 g/l de Carbonato Sódico en Agua Dest.

	2-PH+1,5PO +6EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH+6EO
g/100 g	1,4	13	10

Alcohol Residual 2-PH, Determinado por Cromatografía de Gases con Estándar Interno

	2-PH + 1,5 PO + 6 EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH + 6 EO
g/100 g	1,4	2,7	7,8

Tensión de la Superficie Límite, Técnica de la Gota Colgante, 1 g/l, 25°C, Valores tras 10 min.

(mN/m)	2-PH + 1,5 PO +6EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH + 6 EO
Hexadecano	8,3	11,1	13,1
Aceite de Oliva	6,7	7,5	9,0

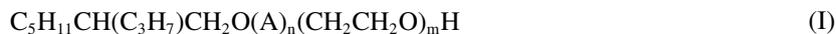
Cuanto menor sea el ángulo de contacto y cuanto menor sea el tiempo necesario para su ajuste, tanto mejor será el mojado. Cuanto menor sea la tensión de la superficie límite, tanto mayor será la actividad de la superficie límite y la capacidad emulgente.

ES 2 299 717 T3

REIVINDICACIONES

1. Empleo de alcoxilatos de Fórmula general (I)

5



con el significado

10

A propilenoxi, butenoxi o pentenoxi,

n número en el rango de 1 a 8,

15

m número en el rango de 2 a 20,

como emulgente, regulador de la espuma y como tensoactivo para superficies duras.

20

2. Empleo acorde a la Reivindicación 1 en formulaciones tensoactivas para la limpieza de superficies duras, en humectantes, formulaciones cosméticas, farmacéuticas y formulaciones fitoprotectoras, pinturas, agentes de recubrimiento, adhesivos, agentes desengrasantes del cuero, formulaciones para el procesamiento de metales, industria alimentaria, tratamiento de aguas, industria papelera, fermentación, procesamiento de minerales y en polimerizaciones por emulsión.

25

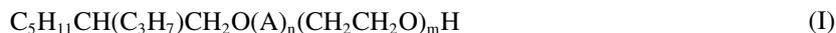
3. Empleo acorde a la Reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque en la Fórmula general (I) n es un número en el rango de 1 a 6 y m un número en el rango de 3 a 14.

30

4. Empleo según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque en la Fórmula general (I) el radical C_5H_{11} tiene el significado n- C_5H_{11} , $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ o $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ o hay mezclas de dos o varios de estos compuestos.

5. Alcoxilato de Fórmula general (I)

35



con el significado

A propilenoxi, butenoxi o pentenoxi,

40

n número en el rango de 1,2 a 1,8; cuando A significa butenoxi, de 1 a 1,8,

m número en el rango de 3 a 14.

45

6. Alcoxilato acorde a la Reivindicación 5, **caracterizado** porque en la Fórmula general (I) n es un número en el rango de 1,3 a 1,7 y m es un número en el rango de 3 a 12.

50

7. Alcoxilato acorde a las Reivindicaciones 5 y 6, **caracterizado** porque en la Fórmula general (I) el radical C_5H_{11} tiene el significado n- C_5H_{11} , $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ o $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ o hay mezclas de dos o varios de estos compuestos.

55

8. Procedimiento para la elaboración de alcoxilatos acordes a una de las Reivindicaciones 5 a 7 mediante la reacción de alcoholes de Fórmula general $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ primero con óxido de propileno y después con óxido de etileno en condiciones de alcoxilación, pudiendo verificarse la alcoxilación en presencia de un compuesto de cianuro de metal doble como catalizador.

60

9. Procedimiento acorde a la Reivindicación 8, **caracterizado** porque los alcoholes de Fórmula general $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ se obtienen mediante dimerización alcalina de valeraldehído para dar un aldehído α,β -insaturado y posterior hidrogenación.

65

10. Producto de limpieza, de mojado, de recubrimiento, adhesivo, desengrasante del cuero o humectante o formulación cosmética, farmacéutica o fitoprotectora, conteniendo al menos un alcoxilato de Fórmula general (I), tal y como se define en una de las Reivindicaciones 1 a 7.