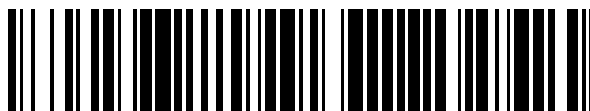


19



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 MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2003 PCT/EP2003/04334**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2003 WO03091191**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2003 E 03747125 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **12.10.2016 EP 1501776**

64 Título: **C₁₀-alcanolalcoxilatos y su empleo**

30 Prioridad:

26.04.2002 DE 10218754
18.09.2002 DE 10243360

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
03.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RULAND, ALFRED;
SCHOLTISSEK, MARTIN;
OETTER, GÜNTER y
TAEGER, KLAUS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 299 717 T5

DESCRIPCIÓN

C₁₀-alcanolalcoxilatos y su empleo

La presente invención se refiere al empleo de C₁₀-alcanolalcoxilatos, estos C₁₀-alcanolalcoxilatos y procedimientos para su elaboración.

- 5 Los alcoxilatos de alcoholes alifáticos se emplean en gran medida como tensioactivos y emulgentes. Las propiedades humectantes y emulgentes dependen además fuertemente del tipo de alcohol y del tipo y cantidad de aductos de alcóxido.

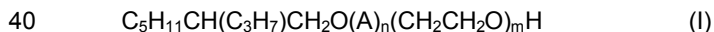
10 El documento WO 94/11331 se refiere al empleo de alcoxilatos de 2-propilheptanol en composiciones detergentes para el desengrasado de superficies duras. Los alcoxilatos presentan de 2 a 16 grupos óxido de alquileo. La parte predominante de los grupos óxido de alquileo se encuentra preferentemente 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 humectante, asociado a una escasa formación de espuma. Se indica además que los alcoxilatos tienen un efecto espesante deseado en las formulaciones.

15 El documento WO 94/11330 se refiere a 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 respecto a efecto detergente. Se indica además que los alcoxilatos muestran un buen comportamiento humectante. Se emplean en composiciones detergentes para la limpieza de materiales textiles.

20 El documento US 2.508.036 se refiere al empleo de etoxilatos de 2-n-propilheptanol, que contienen de 5 a 15 moles de óxido de etileno, como agentes humectantes en soluciones acuosas. Se describe que los productos pueden emplearse como tensioactivos en detergentes. Los procedimientos para la alcoxilación de 2-propilheptanol son en principio conocidos gracias al estado actual de la técnica. En el documento WO 01/04183 se describe, por ejemplo, un procedimiento para la etoxilación de compuestos iniciadores hidroxifuncionales que se efectúa en presencia de un compuesto de cianuro doblemente metálico como catalizador.

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

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



con el significado

A propilenoxi,
N número en el intervalo de 1,2 a 1,8,
M número en el intervalo de 2 a 20,

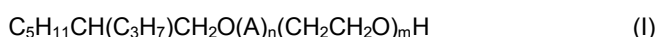
45 como emulgente, regulador de la espuma y como agente humectante para superficies duras. Se ha descubierto, conforme a la invención, que los anteriores alcoxilatos de Fórmula general (I) muestran excelentes propiedades emulgentes y se pueden emplear como agentes humectantes no o poco espumantes para superficies duras. Los alcoxilatos muestran un pequeño ángulo de contacto durante la humectación de superficies duras y permiten el ajuste de bajas tensiones interfaciales en sistemas líquidos.

50 Por tanto, los alcoxilatos de Fórmula general (I) se pueden emplear de manera especialmente favorable en formulaciones tensioactivas para la limpieza de superficies duras, en sustancias humectantes, formulaciones cosméticas, farmacéuticas y fitosanitarias, pinturas, agentes de recubrimiento, adhesivos, desengrasantes para cuero, formulaciones para el procesamiento de metales, industria alimentaria, tratamiento de aguas, industria papelera, fermentación, procesamiento de minerales y en polimerizaciones por emulsión. A continuación, se entra más detalladamente en los ámbitos individuales de aplicación.

En la Fórmula general (I), n es preferentemente un número en el intervalo de 1,2 a 1,8, 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 intervalo de 3 a 14, de manera especialmente preferente de 3 a 10.

En los alcoxilatos conformes a la invención hay, en el residuo alcohólico, a continuación, primero unidades de óxido de propileno y después a continuación unidades de óxido de etileno. n y m designan a este respecto un valor medio resultante como promedio para los alcoxilatos. Por tanto, n y m también pueden 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 invención también hace referencia a los alcoxilatos de Fórmula general (I)



con el significado

A propilenoxi,

N número en el intervalo de 1,2 a 1,8,

m número en el intervalo de 3 a 14.

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

En la Fórmula general (I), el radical C_5H_{11} puede tener el significado $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ o $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$. También puede haber mezclas de dos o varios de estos compuestos.

Los alcoxilatos pueden ser, por ejemplo, mezclas, estando presentes del 70 al 99 %, preferentemente del 85 al 96 % en peso de alcoxilatos A1, en los que C_5H_{11} tiene el significado $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, 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 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$.

La Fórmula general (I) comprende, por tanto, también estas mezclas. En la Fórmula general (I), el radical C_3H_7 tiene preferentemente el significado $n\text{-C}_3\text{H}_7$.

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 el documento US 4.287.370; Beilstein E IV 1, 32 68, Enciclopedia Ullmanns de Química Industrial, 5.^a edición, tomo A1, pág. 323 y 328 y siguientes. La condensación aldólica posterior se describe, por ejemplo, en el documento US 5.434.313 y en Römpp, Vocabulario Químico, 9.^a edición, palabra clave "adición de aldol" pág. 91. La hidrogenación del producto de condensación aldólica sigue las condiciones generales de hidratación.

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, 9.^a edición, Ed. Georg Thieme Stuttgart, y las citas allí especificadas, así como a Tetraedros, vol. 23, pág. 1723 a 1733.

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 de alcoxilación apropiadas 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 hidróxidos alcalinos, alcoholatos alcalinos. Mediante el empleo de estos catalizadores se obtienen propiedades especiales, particularmente la distribución del grado de alcoxilación.

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).

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.

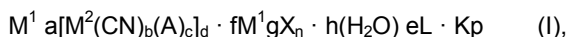
La alcoxilación se cataliza preferentemente por bases fuertes, que se añaden convenientemente en forma de un hidróxido alcalino o alcalino-térreo, generalmente en una cantidad del 0,1 al 1 % en peso relativo a la cantidad de

alcohol (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 ácidos de Lewis como, por ejemplo, dieterato de AlCl_3 o BF_3 , $\text{BF}_3 \times \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{SbCl}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, 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 el documento WO 99/16775 y en el documento DE- A-101 17 273. Resultan particularmente apropiados como catalizador para la alcoxilación los compuestos de cianuro doblemente metálico de Fórmula general I:



donde

- M^1 es al menos un ión metálico, seleccionado del grupo compuesto por Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} ,
- Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ,
- M^2 es al menos un ión metálico, seleccionado del grupo compuesto por Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ,
- 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,
- 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,
- 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 (I), pudiendo ser c = 0,
- e, el número de moléculas de ligando, es un número racional o entero mayor de 0 o 0,
- f y h son, independientemente uno del otro, un número racional o entero mayor de 0 o 0.

Como aditivos orgánicos P han de citarse: poliéteres, poliésteres, policarbonatos, éster de polialquilenglicol-sorbitan, glicidiléter de polialquilenglicol, poliacrilamida, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), ácido poliacrílico, poli(acrilamida-co-ácido maleico), poliacrilonitrilo, 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 oxazolina, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa, poliacetatos, compuestos de superficie iónica y de superficie activa, 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 de cero, se prefieren los catalizadores tanto cristalinos, parcialmente cristalinos, como también los sustancialmente amorfos.

Existen diferentes formas de realización preferidos de los catalizadores modificados. Una forma de realización preferente son los catalizadores de la Fórmula (I), en los que k es mayor de 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.

En otra forma de realización 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 el documento WO 99/16775. En esta forma de realización, se prefieren catalizadores de cianuro doblemente metálico cristalinos. Se prefieren además catalizadores de cianuro doblemente metálicos, tal y como se describen en el documento WO 00/74845, que son cristalinos y en forma de plaquitas.

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

A continuación, se añaden el ligando orgánico y opcionalmente el aditivo orgánico. En una forma de realización preferente de la producción de catalizador, primero se produce una fase inactiva de cianuro doblemente metálico y, a continuación, se transforma esta por recristalización en una fase activa de cianuro doblemente metálico, tal y como se describe en el documento PCT/EP01/01893.

En otra forma de realización preferente de los catalizadores, f, e y k son diferentes de cero. Se trata además de catalizadores de cianuro doblemente metálico, que contienen un ligando orgánico miscible en agua (generalmente en cantidades del 0,5 al 30 % en peso) y un aditivo orgánico (generalmente en cantidades del 5 al 80 % en peso), tal y como se describe en el documento 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 el documento US 5.158.922.

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

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

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 elaborar mediante precipitación directa, por el procedimiento "incipient wetness", mediante producción de una fase precursora y posterior recristalización.

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 cantidades finales, es normalmente menor de 2000 ppm, preferentemente menor de 1000 ppm, particularmente menor de 500 ppm, de manera especialmente preferente menor de 100 ppm, por ejemplo, menor de 50 o 35 ppm, de manera particularmente preferente menor de 25 ppm.

La reacción de adición se efectúa a temperaturas de 90 a 240 °C, preferentemente de 120 a 180 °C, en el recipiente 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.

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.

La alcoxilación se efectúa generalmente en presencia de catalizadores básicos como KOH en sustancia. Sin embargo, 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 de alquileo, en la que se obtiene necesariamente una distribución estadística de homólogos, cuyo valor medio en cuestión se indica con n y m.

Mediante la propoxilación efectuada primero conforme a la invención y solo posterior etoxilación puede reducirse el contenido de 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 alcanoles, resulta tanto una amplia distribución de homólogos como un alto contenido de alcohol residual. La prevención de mayores cantidades de alcohol residual presente en el producto resulta particularmente favorable por motivos odoríferos. Los alcoholes empleados 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 que es molesto para muchas aplicaciones.

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 una forma de realización de la invención, los alcoxilatos y sus mezclas están considerablemente libres de alcoholes.

Los alcoxilatos conformes a la invención muestran una mejor humectación sobre superficies duras, particularmente en comparación con los correspondientes alcoholes que solo 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 humectación considerablemente igual que el de los productos que solo se hayan etoxilado, aunque no se obtienen las propiedades de humectación favorables conformes a la invención.

El favorable comportamiento de humectación 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 humectación, sigue una mejor ejecución en procesos de limpieza particularmente rápidos. Esto es

sorprendente en este sentido, porque mediante el alargamiento de cadena del alcohol inicial se reducen convencionalmente las propiedades dinámicas y humectantes. Con los alcoxilatos conformes a la invención puede elevarse, por tanto, la velocidad de humectación de formulaciones acuosas. Los alcoxilatos conformes a la invención se pueden emplear, por tanto, también como solubilizadores, que particularmente no afectan negativamente, sino positivamente, a la capacidad de humectación de los auxiliares de humectación también en sistemas diluidos. Se pueden emplear para el aumento de la solubilidad de los auxiliares de humectación en formulaciones acuosas que contienen tensioactivos no iónicos. Sirven particularmente para el aumento de la velocidad de humectación en humectantes acuosos.

Los alcoxilatos conformes a la invención sirven además para la reducción de la tensión interfacial, por ejemplo, en formulaciones tensioactivas acuosas. La tensión interfacial reducida puede determinarse, por ejemplo, mediante la técnica de la "gota colgante". Gracias a esto, se origina también un mejor efecto de los alcoxilatos conformes a la invención como emulgente o co-emulgente. Los alcoxilatos conformes a la invención se pueden emplear también para la reducción de la tensión interfacial para tiempos cortos de convencionalmente menos de un segundo o para la aceleración del ajuste de la tensión interfacial en formulaciones tensioactivas acuosas.

La presente invención se relaciona también con formulaciones de limpieza, de humectación, de revestimiento, adhesivas, desengrasantes de cueros, humectantes o cosméticas, farmacéuticas o 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:

- formulaciones tensioactivas para la limpieza de superficies duras: las formulaciones tensioactivas apropiadas que se pueden aditivar con los alcoxilatos conformes a la invención se describen, por ejemplo, en *Formulating Detergents and Personal Care Products* de Louis Ho Tan Tai, AOCS Press, 2000. Contienen, por ejemplo, como componentes adicionales: jabón, tensioactivos aniónicos como LAS o parafinsulfonatos o FAS o FAES, ácidos como ácido fosfórico, ácido amidosulfónico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido acético, otros ácidos orgánicos e inorgánicos, disolventes como etilenglicol, isopropanol, agentes complejantes como EDTA, NTA, MGDA, fosfonatos, polímeros como poliacrilato, copolímeros ácido maleico-ácido acrílico, donadores alcalinos como hidróxidos, silicatos, carbonatos, aceites perfumados, agentes oxidantes como perboratos, perácidos o ácido tricloroisocianúrico, Na- o K-dicloroisocianuratos, enzimas; véase también 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, formulaciones para las otras aplicaciones citadas. Puede tratarse de limpiadores domésticos como limpiadores multiusos, detergentes lavavajillas para el lavado tanto manual como automático de vajillas, desengrasantes de metales, aplicaciones industriales como los productos de limpieza para la industria alimentaria o lavado de botellas. 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.
- humectantes, particularmente para la industria de la impresión.
- Formulaciones cosméticas, farmacéuticas y fitosanitarias. Las formulaciones fitosanitarias apropiadas se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-0 050 228. Pueden estar presentes otros constituyentes habituales para productos fitosanitarios.
- 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.
- Procesamiento de metales como ennoblecimiento de metales y área galvanizada.
- industria alimentaria.
- tratamiento de aguas y tratamiento de agua potable.
- fermentación.
- procesamiento de minerales y control de polvo.
- auxiliares de construcción.
- polimerización por emulsión y producción de dispersiones.
- refrigerantes y lubricantes.

Estas formulaciones contienen convencionalmente constituyentes como tensioactivos, materiales de soporte, sustancias aromáticas y sustancias colorantes, agentes complejantes, polímeros y otros constituyentes. Las formulaciones típicas se describen, por ejemplo, el documento WO 01/32820. Otros constituyentes apropiados para las diferentes aplicaciones se describen a modo de ejemplo en los documentos 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 cutánea frente a las estructuras conocidas, de forma que son favorablemente apropiadas para una multitud de ámbitos de aplicación.

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

Ejemplos

- 5 Elaboración de los alcoxilatos

Ejemplo 1

2-Propilheptanol + 1,5 PO + 6 EO

- 10 Se precargaron 790 g de 2-propilheptanol con 8,5 g de KOH, el 45 % en agua, en un autoclave y se deshidrataron juntos a 80 °C y presión reducida (aprox. 20 mbares). 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

- 15 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 relaciones estequiométricas correspondientes en condiciones como las indicadas en el Ejemplo 1. La neutralización se efectuó de manera análoga a la del Ejemplo 1.

- 20 **Ejemplo 3**

2-Propilheptanol + 1,5 PO + 10 EO

- 25 Se precargaron 630 g de 2-propilheptanol con 9,1 g de KOH, el 45 % en agua, en un autoclave y se deshidrataron juntos a 80 °C y presión reducida (aprox. 20 mbares). 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

- 30 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 8 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

- 35 Reacción como en el 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

- 40 Los alcoxilatos y alcoxilatos comparativos conformes a la invención se emplearon para la humectación 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 interfacial

La tensión interfacial 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:

- 45 Ángulo de contacto sobre acero V2A, [grado]

ES 2 299 717 T5

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
10s	32	40	46	64

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
10s	40	54	64	95

Angulo 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
10s	20	24	25	39

5

Humectación sobre algodón, norma 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/100g	0,8	1,9	4,3

10 Tensión interfacial, 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

2° 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
10s	23	37	42	64

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
10s	36	48	59	95

5 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

Humectación sobre algodón, norma 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

10

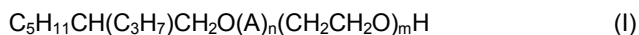
Tensión interfacial, técnica de la gota colgante, 1 g/l, 25 °C, valores tras 10 min.

(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, mejor será la humectación. Cuanto menor sea la tensión interfacial, mayor será la actividad interfacial y la capacidad emulgente.

REIVINDICACIONES

1. Empleo de alcoxilatos de Fórmula general (I)



con el significado

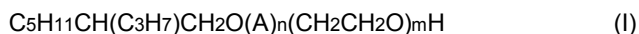
- 5 A propilenoxi,
 n número en el intervalo de 1,2 a 1,8,
 m número en el intervalo de 2 a 20,

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

- 10 2. Empleo según la reivindicación 1 en formulaciones tensioactivas para la limpieza de superficies duras, en humectantes, formulaciones cosméticas, farmacéuticas y 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.

- 15 3. Empleo según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** en la Fórmula general (I) el radical C_5H_{11} tiene el significado $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ o $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$ o están presentes mezclas de dos o más de estos compuestos.

4. Alcoxilato de la Fórmula general (I)



con el significado

- 20 A propilenoxi,
 n número en el intervalo de 1,2 a 1,8,
 m número en el intervalo de 3 a 14.

5. Alcoxilato según la reivindicación 4, caracterizado porque en la Fórmula general (I) n significa un número en el intervalo de 1,3 a 1,7 y m significa un número en el intervalo de 3 a 12.

- 25 6. Alcoxilato según las reivindicaciones 4 y 5, **caracterizado porque** en la Fórmula general (I) el radical C_5H_{11} tiene el significado $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ o $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$ o están presentes mezclas de dos o más de estos compuestos.

- 30 7. Procedimiento para la preparación de alcoxilatos según una de las reivindicaciones 4 a 6 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, pudiendo realizarse la alcoxilación en presencia de un compuesto de cianuro de metal doble como catalizador.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** los alcoholes de Fórmula general $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{OH}$ se obtienen mediante dimerización alcalina de valeraldehído para dar un aldehído α,β -insaturado y posterior hidrogenación.

- 35 9. Producto de limpieza, de humectación, de recubrimiento, adhesivo, desengrasante de cuero o humectante o formulación cosmética, farmacéutica o fitoprotectora, que contiene al menos un alcoxilato de Fórmula general (I), tal y como se define en una de las reivindicaciones 1 a 6.