

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 551**

51 Int. Cl.:
C07D 493/04 (2006.01)
A61K 47/26 (2006.01)
A61K 8/49 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08017704 .1**
96 Fecha de presentación: **09.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2174941**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2010**

54 Título: **DERIVADOS DE ISOSÓRBIDO.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.11.2011

73 Titular/es:
COGNIS IP MANAGEMENT GMBH
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:
Breffa, Catherine;
Raths, Hans-Christian y
Löhl, Thorsten

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

ES 2 368 551 T3

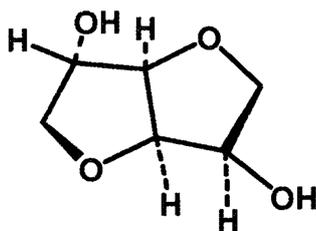
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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).

DESCRIPCIÓN

Derivados de isosórbido

La presente solicitud trata de derivados de isosórbido, en particular éteres de isosórbido y particularmente éter hidroxilado y sus derivados, así como de métodos para la preparación de estos derivados.

5 El isosórbido (o 1,4: ,6-dianhidrosorbitol, véase la fórmula posterior) es el anhídrido de sorbitol:

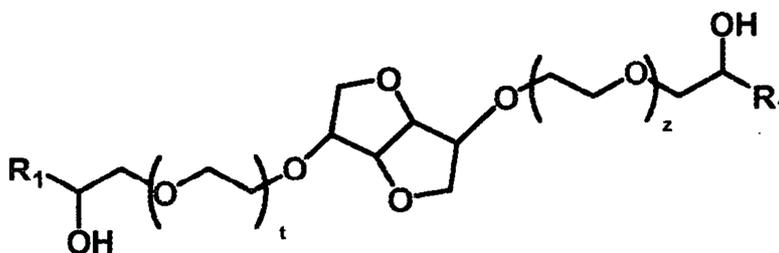


Al calentar el sorbitol, por ejemplo con ácido sulfúrico o clorhídrico concentrado, se eliminan dos moléculas de agua con la formación de isosórbido. Hasta ahora, estos compuestos también se conocen generalmente como dianhidrohexitoles (incluyendo además del isosórbido también los isómeros isománido e isoídido). Además del isosórbido, ciertos derivados de isosórbido son muy conocidos, entre otros mono- y diésteres, y éteres, en particular éteres mono- y dimetilicos de isosórbido. Se sabe que esos éteres tienen buenas propiedades como disolvente para composiciones farmacéuticas y cosméticas. EP 186 276 A2 divulga diésteres alquílicos C1-C4 de isosórbido útiles en preparaciones para la higiene oral. El documento divulga éteres tanto simétricos como también asimétricos. Un procedimiento para la preparación de tales éteres se divulga en EP 315 334 A2, usando carbonatos de dialquilo y un catalizador básico para eterificar el isosórbido. Chatti et ál. presentaron en Recent Res. Devel. Organic Chem., 7(2003): 13-20 ISBN: 81-7895-093-6 un método para preparar diversos éteres dialquílicos de isosórbido usando irradiación con microondas. Se sabe que los éteres de isosórbido son adecuados en aplicaciones para el cuidado personal, según se divulga en EP 1 216 685 A2.

La solicitud de patente europea EP 1106616 A2 divulga derivados de isosórbido obtenidos mediante la reacción de isosórbido con epóxidos de alquilo y el uso de esos compuestos como aditivos detergentes para combustibles tipo gasolina.

Como el isosórbido se deriva de fuentes naturales, aplicables mediante doble deshidratación de almidón, es una base interesante para obtener nuevos compuestos basados en recursos renovables. En este campo, hay una investigación constante sobre nuevos derivados con nuevas propiedades adaptadas a las necesidades en algunas áreas de aplicación.

La presente solicitud trata de un derivado de isosórbido, de acuerdo con la fórmula



R₁ significa un resto con de 6 a 18, pero preferiblemente 6 a 16 átomos de C. La suma de los índices z y t está entre 2 y 50, y preferiblemente se elige de los números 4, 10, 25 o 40. Los números para los índices z y t pueden ser números pares o impares. Los compuestos simétricos pueden ser ventajosos.

Los compuestos de acuerdo con esta fórmula muestran puntos de turbidez a temperaturas entre < 0°C hasta a 60°C (1% en agua), de acuerdo con la cantidad de grupos alcóxido en la molécula (cuanto más alcóxidos, mayor es el

punto de turbidez). Los derivados de isosórbido de acuerdo con la invención también muestran poco comportamiento de espumación.

5 Para obtener los derivados de éter hidroxilado, lo más preferido es hacer reaccionar isosórbido con un compuesto epoxídico, seleccionado de óxido de etileno, óxido de propileno u óxidos de 1,2-alquilo de acuerdo con la fórmula general $H_2COCH-R_1$, donde R_1 tiene el mismo significado que en la fórmula (I) anterior, en presencia de catalizadores básicos a temperaturas de 100 a 200°C, y una presión en el intervalo de 1 a 10 bar. La reacción conduce a una apertura de anillo en el óxido de 1,2-alquilo para formar un derivado de éter hidroxilado en primer lugar. Es posible llevar a cabo la secuencia de reacción dos veces, lo que significa que primero tiene lugar una etapa de etoxilación y subsiguientemente se usa una reacción con un alcóxido de cadena larga, preferiblemente óxido de 10 1,2-dodecilo o 1,2-deceno. Como la reacción es una reacción de polimerización, la relación molar isosórbido/1,2-alcóxido no debe ser 1/1, sino que puede diferir de acuerdo con la definición anterior de x. Catalizadores útiles son, por ejemplo, hidróxido sódico o potásico, o metalatos sódicos o potásicos, que se aplican a temperaturas de 100-220°C, especialmente entre 160-200°C.

15 Una realización adicional de la invención trata del uso de compuestos de acuerdo con la fórmula anterior para la preparación de detergentes, limpiadores y composiciones cosméticas (las sólidas, líquidas o tipo gel). Los derivados de isosórbido pueden estar presentes en cantidades de 0,1 hasta 80% en peso, dependiendo de la formulación particular. Los derivados de isosórbido son particularmente útiles en aplicaciones para el cuidado doméstico, como todo tipo de limpiadores (limpiadores de cocina, baño, superficies duras, automóviles o coches), así como en composiciones lavavajillas (lavavajillas para lavar a mano y automáticos).

20 El derivado de isosórbido puede formularse con otros tensioactivos, como tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros y/o catiónicos.

Los derivados de isosórbido de acuerdo con la presente invención son particularmente adecuados para ser incluidos en detergentes y limpiadores, incluyendo detergentes líquidos y sólidos, y preferiblemente para limpiadores de superficies duras, como limpiadores de cocina y baño, limpiadores generales, detergentes para lavar coches o para lavavajillas (para detergentes de lavado a mano así como para lavavajillas automáticos) y para limpieza industrial e institucional. El uso de derivados de isosórbido de acuerdo con la presente invención se prefiere particularmente en aplicaciones en las que las buenas propiedades de baja espumación o antiespumantes de estos compuestos son ventajosas. Ejemplos, que no están limitando el ámbito de aplicación, son detergentes para lavavajillas automáticos, limpiadores en aerosol, limpieza de botellas, limpieza de automóviles y locomóviles, limpieza a alta presión, un 25 limpiador de depósitos y otros.

Los derivados de isosórbido también son adecuados en preparaciones cosméticas, en las que pueden actuar como emulsionantes, solubilizantes, limpiadores, modificadores de la reología, estabilizantes, para enjuague así como para aplicaciones para dejar sobre la piel.

Los derivados de isosórbido también son adecuados para preparaciones agroquímicas, especialmente para aplicaciones en aerosol, en las que pueden actuar como tensioactivos, emulsionantes, dispersantes, regulador de espumas, modificador de la reología o en general como un adyuvante de la formulación o potenciador del comportamiento.

Ejemplos

Preparación de los derivados de isosórbido

40 I. 1 mol de isosórbido (146 g) se hace reaccionar con 4, 10, 25 o 40 moles de óxido de etileno (176, 440, 1100 o 1760 g) con cantidades catalíticas de KOH (0,025 moles, 1,4 g) a temperaturas de 160-180°C en un reactor de presión a una presión máxima de 5 bar. Después de la terminación de la reacción, se añaden 2 moles de óxido de 1,2-dodeceno (386 g) y la reacción se completa a 180-200°C, lo que puede detectarse mediante valoración de epóxido de acuerdo con Jay. El producto se enfría y se neutraliza añadiendo cantidades adecuadas de ácido láctico. 45 El valor del epóxido debe reducirse hasta al menos 1/10 o 1/20 del valor de partida a fin de obtener un rendimiento de la reacción que es al menos 90% o 95%.

Pruebas de comportamiento de los derivados de isosórbido

El comportamiento de limpieza de dos candidatos seleccionados de acuerdo con el ejemplo II (con 4 y 10 moles de óxido de etileno, respectivamente) se probó a 25°C en una prueba de Gardner modificada sobre PVC con una mancha estándar (IPP Soil para aplicaciones diluidas; 1% de materia activa). 50

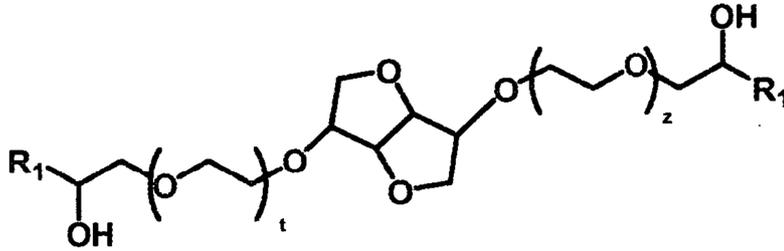
Prueba del efecto de limpieza (Prueba de Gardner): La preparación de limpieza se aplicó a una superficie plástica manchada artificialmente. La superficie de prueba de 26 x 28 cm se revistió uniformemente con 2 g de la mancha

5 artificial usando un untador superficial y a continuación se cortó en siete piezas de igual tamaño que medían 26 x 4 cm. Una esponja de plástico se impregnó con 6 ml de la solución de limpieza no diluida que había de probarse y se movió a máquina sobre la superficie de prueba. Después de 10 movimientos de frote, la superficie de prueba limpiada se mantuvo bajo agua corriente y la mancha suelta se retiró. El efecto de limpieza, es decir la blancura de la superficie plástica así limpiada, se midió usando un colorímetro fotoeléctrico Dr. B. Lange LF 90. La superficie plástica blanca limpia se usó como el estándar de blancura. Los valores de reflectancia son 66 y 71% (para el producto de 4 y el de 10 moles), que es comparable o mejor que tensioactivos de baja espumación conocidos. Ejemplos de tensioactivos de baja espumación son DEHYPON® LS 45, DEHYPON® LT 104 y DEHYPON® LS 24 (todos productos de Cognis GmbH), que dan una reflectancia de 58%, 57,5% y 49% de acuerdo con esta prueba.

10

REIVINDICACIONES

1. Un derivado de isosórbido de acuerdo con la fórmula



5 en la que R₁ es un resto alquilo o alquenilo, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con de 6 a 16 átomos de C, y la suma de los índices z y t está entre 2 y 50, y preferiblemente se elige de los números 4, 10, 25 o 40.

10 2. Procedimiento para la preparación de derivados de isosórbido de acuerdo con la fórmula de la reivindicación 1, por el que se hace reaccionar isosórbido con un compuesto epoxídico, seleccionado de óxido de etileno, óxido de propileno u óxidos de 1,2-alquilo de acuerdo con la fórmula general H₂COCH-R₁, donde R₁ tienen el mismo significado que en la fórmula anterior, en presencia de catalizadores básicos a temperaturas de 100 a 200°C, y una presión en el intervalo de 1 a 10 bar.

3. Uso de derivados de isosórbido de acuerdo con la reivindicación 1, para preparar detergentes, limpiadores, composiciones cosméticas o preparaciones agroquímicas.