

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 461**

51 Int. Cl.:
C11D 1/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05749904 .8**
96 Fecha de presentación: **04.05.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1765965**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2007**

54 Título: **Agente tensioactivo que se descompone**

30 Prioridad:
04.05.2004 US 837617
04.05.2004 SE 0401161

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.11.2012

73 Titular/es:
YKI, YTKEMISKA INSTITUTET AB (100.0%)
P.O. BOX 5607
11486 STOCKHOLM, SE

72 Inventor/es:
ANDERSSON, MARTIN y
KRONBERG, BENGT

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 390 461 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

Agente tensioactivo que se descompone

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere al uso de un compuesto que tiene un resto hidrófobo unido a un resto hidrófilo, comprendiendo el resto hidrófilo un grupo β -ceto-ácido, o una sal del mismo, como agente tensioactivo, a una dispersión que comprende dicho agente tensioactivo, a un método para romper una dispersión, y a aplicaciones que hacen uso de las propiedades tensioactivas del compuesto. La presente invención se refiere adicionalmente al uso de un éster o amida del compuesto como precursor del agente tensioactivo.

Técnica anterior

10 Los denominados agentes tensioactivos disociables se conocen desde hace varios años y las diferentes clases de tales agentes tensioactivos han sido revisadas cuidadosamente por Stjern Dahl et al. en "Cleavable Surfactants, Novel Surfactants - Preparation, Applications, and Biodegradability", 2.^a ed., Holmberg ed., Marcel Dekker, Inc., USA, 2003. Una razón principal para el desarrollo de agentes tensioactivos disociables ha sido la preocupación ambiental y un deseo de agentes tensioactivos biodegradables. Los tipos principales de agentes tensioactivos disociables conocidos hoy en día son:

- 1) agentes tensioactivos lábiles en condiciones ácidas
- 2) agentes tensioactivos lábiles en condiciones alcalinas
- 3) agentes tensioactivos fotosensibles
- 4) agentes tensioactivos que se degradan en contacto con productos químicos específicos
- 20 5) agentes tensioactivos termolábiles

De acuerdo con Stjern Dahl, la mayoría de los agentes tensioactivos disociables contienen un enlace hidrolizable y pertenecen por tanto al tipo 1 ó 2. Para estos agentes tensioactivos, es necesario un cambio de pH para iniciar la disociación del agente tensioactivo. El producto de degradación es a menudo un jabón o un alcohol de cadena larga, de los cuales al menos el primero es claramente tensioactivo. Así pues, la disociación de estos compuestos no implica automáticamente que se pierda la actividad superficial.

En el caso de los agentes tensioactivos fotosensibles (tipo 3), el agente tensioactivo tiene que exponerse a la luz durante cierto tiempo para obtener la disociación deseada.

Los agentes tensioactivos que se descomponen en contacto con productos químicos específicos (tipo 4), v.g. los agentes tensioactivos disociables por el ozono, se utilizan únicamente en aplicaciones específicas.

30 En cuanto al grupo de agentes tensioactivos termolábiles conocidos (tipo 5), debe entenderse que la velocidad de descomposición se controla por regulación de la temperatura.

Hayashi et al. (JAOCS 62(3): 555-557 (1985)) informan de la preparación de agentes tensioactivos de óxidos de aminas por oxidación de 2-alcoxi-N,N-dimetiletilaminas con peróxido de hidrógeno. Los agentes tensioactivos de N-óxidos de 2-alcoxi-N,N-dimetiletilaminas formados eran buenos estabilizadores de espuma y estables hasta 100°C, pero se descomponían rápidamente a vinil-éteres a 150°C. Por tanto, la temperatura de descomposición de estos agentes tensioactivos no es compatible con el uso en composiciones acuosas.

40 GB 923449 da a conocer que compuestos polimerizables insaturados pueden polimerizarse ventajosamente en medio acuoso y en presencia de agentes dispersantes y activadores por utilización como agente dispersante de una sal de un éster parcial de un ácido alifático policarboxílico con uno o más alcoholes que tienen 3 a 20 átomos de carbono y calentamiento de la emulsión del polímero resultante a temperaturas comprendidas entre 60 y 200°C. Sin embargo, estos agentes dispersantes tienen el inconveniente de ser intrínsecamente sensibles a condiciones alcalinas y ácidas, causando degradación prematura del agente tensioactivo en tales condiciones.

45 En conclusión, los agentes tensioactivos y agentes dispersantes disociables existentes de los tipos 1-4 son, o bien adecuados únicamente para aplicaciones especiales (al ser fotosensibles o depender de una sustancia específica) o no pueden utilizarse y disociarse en condiciones de pH sustancialmente constantes. Adicionalmente, la disociación no siempre da como resultado pérdida de la actividad superficial. Los agentes tensioactivos termolábiles existentes (tipo 5) no son adecuados en aplicaciones basadas en agua y/o en condiciones alcalinas o ácidas.

Sumario de la invención

50 Un objeto de la presente invención es proporcionar un agente tensioactivo termolábil desactivable, cuya velocidad de descomposición puede controlarse dentro de límites amplios por alteración de la temperatura en un intervalo que comienza ya a la temperatura ambiente o por debajo de la misma y sin necesidad alguna de operar a temperaturas extremadamente altas (v.g. por encima del punto de ebullición del agua) para descomposición rápida.

Otro objeto de la invención es proporcionar un agente tensioactivo que no es susceptible de descomposición prematura y/o térmicamente incontrolable en un amplio cambio de pH (v.g., en condiciones alcalinas).

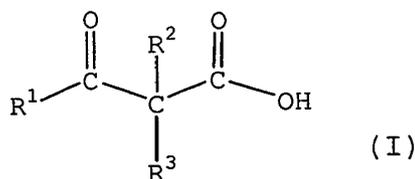
Otro objeto adicional de la invención es proporcionar un agente tensioactivo que puede diseñarse para dar únicamente productos no tóxicos después de su descomposición.

- 5 Un objeto adicional de la invención es proporcionar una dispersión que comprende un agente tensioactivo termolábil, teniendo dicha dispersión un tiempo de retardo térmicamente controlable antes de la rotura y una velocidad de rotura térmicamente controlable.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método para romper una dispersión.

- 10 Los objetos mencionados anteriormente, así como otros objetos de la invención, que resultarían evidentes para una persona experta en la técnica después de haber estudiado la descripción que sigue, se consiguen por el uso de un compuesto que tiene un resto hidrófobo unido a un resto hidrófilo, en donde el resto hidrófilo comprende un grupo de β-cetoácido y el resto hidrófobo está unido por un enlace desde un carbono o un oxígeno del resto hidrófobo a un carbono del grupo β-cetoácido, con la condición de que el carbono β del grupo β-cetoácido no forma parte de un grupo carboxilo o éster, o una sal de los mismos, como agente tensioactivo.

- 15 Así pues, la invención proporciona la utilización, como agente tensioactivo, de un compuesto que tiene la fórmula general I



- 20 en la cual al menos uno de R¹, R² y R³ es un resto hidrófobo, seleccionándose R² y/o R³ como resto hidrófobo independientemente de -C-R⁴ y -O-R⁴, siendo R¹ como resto hidrófobo -C-R⁴, y siendo R⁴ cualquier grupo hidrófobo; con la salvedad de que R¹ no es -O-R⁵, en donde R⁵ es cualquier sustituyente; o una sal de dicho compuesto.

- 25 Se ha encontrado que el agente tensioactivo de la presente invención es susceptible de descomposición controlada por temperatura en CO₂, HCO₃⁻ o CO₃²⁻ (dependiendo del pH) y un residuo hidrófobo semejante a aceite (si es líquido), reduciendo con ello su actividad superficial. Adicionalmente, dicho agente tensioactivo es estable a la degradación prematura y/o térmicamente incontrolable en un intervalo extenso de pH y está protegido por tanto contra la descomposición no intencionada en condiciones alcalinas, neutras o ácidas (generalmente a pH ≥ pK_a). Dependiendo de las condiciones presentes de pH, una sal del agente tensioactivo descrito puede ser activa.

- 30 Una característica adicional del agente tensioactivo de la presente invención es que su velocidad de descomposición, y por tanto su velocidad de desactivación, puede controlarse eficazmente por temperatura en condiciones de pH sustancialmente constantes. Su velocidad de descomposición aumenta generalmente con la temperatura creciente. La velocidad de descomposición es sustancialmente independiente del pH con tal que pH > pK_a. Adicionalmente, la velocidad de descomposición del agente tensioactivo de la presente invención puede ser acelerada por catalizadores, tales como descarboxilasas, o aminoácidos simples, como glicina.

- 35 Ni la unión del resto hidrófobo al resto hidrófilo por un enlace desde un carbono del resto hidrófobo, ni desde un oxígeno del resto hidrófobo, son susceptibles de degradación prematura y/o degradación térmicamente incontrolada en las condiciones expuestas anteriormente.

- 40 En muchas situaciones comunes, v.g. para muchos restos hidrófobos utilizados comúnmente, el resto hidrófobo está unido preferentemente por un enlace desde un carbono del resto hidrófobo. Con referencia a la fórmula I, esto es el equivalente de que el resto hidrófobo sea -C-R⁴, en donde R⁴ es un grupo hidrófobo.

- 45 Desde un punto de vista de síntesis, el resto hidrófobo está unido preferentemente al carbono α del grupo β-cetoácido. Con referencia a la fórmula I, esto es el equivalente de que uno cualquiera, o ambos, de R² y R³ sean el resto o restos hidrófobos del compuesto. Con respecto a la función del agente tensioactivo, sin embargo, el mismo puede estar unido también al carbono β del grupo β-cetoácido. Con referencia a la fórmula I, esto es el equivalente de que R¹ sea el resto hidrófobo del compuesto. Opcionalmente, puede estar unido más de un resto hidrófobo al o a los carbonos del resto hidrófilo. Si el resto hidrófobo está unido al carbono α, el grupo β-cetoácido es preferentemente un grupo de ácido acetoacético. Un grupo de este tipo permite la síntesis sencilla y eficaz en costes y la función satisfactoria del agente tensioactivo.

- 50 Es bien conocido por los profesionales expertos que existe una selección amplia de grupos hidrófobos y que sus estructuras detalladas no son siempre de importancia crítica. Así, cualquier grupo hidrófobo, que no sea susceptible

en sí mismo de degradación en solución acuosa, creando un compuesto anfifílico cuando está unido al resto hidrófilo, puede ser utilizado en la presente invención. Como ejemplos no limitantes, el resto o restos hidrófobos pueden ser independientemente un grupo alifático de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido; un grupo aromático opcionalmente sustituido; un grupo polioxialquileo hidrófobo sustancialmente sustituido, tal como un grupo polioxipropileno opcionalmente sustituido; un grupo perfluoroalquilo opcionalmente sustituido, un grupo polisiloxano opcionalmente sustituido; un derivado de lignina o colofonia; o una combinación de los mismos.

Como se utiliza en esta memoria, el término "sustituido" en relación con el resto o restos hidrófobos, se refiere a la sustitución de un grupo orgánico con cualesquiera sustituyentes que no cambien la naturaleza hidrófoba de dicho resto o la naturaleza anfifílica del compuesto de la invención.

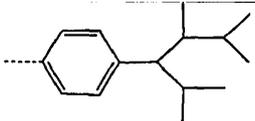
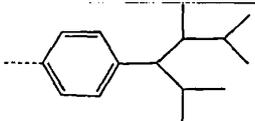
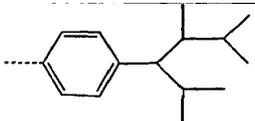
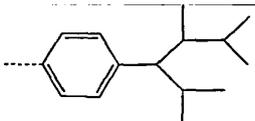
El resto o restos hidrófobos se selecciona(n) preferentemente de modo independiente de un grupo alifático de cadena lineal, cadena ramificada o cíclico, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido; un grupo aromático opcionalmente sustituido; y cualquier combinación de los mismos. Más preferentemente, el resto o restos hidrófobos se selecciona(n) independientemente de un alquilo C₁-C₃₀, o C₈-C₂₂ de cadena lineal o cadena ramificada, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido. En una realización muy preferida, el resto/restos hidrófobo(s) es/son dodecilo. Dichos grupos son grupos hidrófobos comunes, baratos, seguros y de funcionamiento satisfactorio.

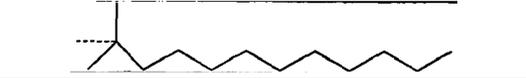
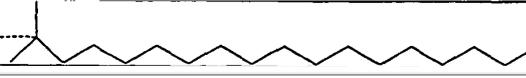
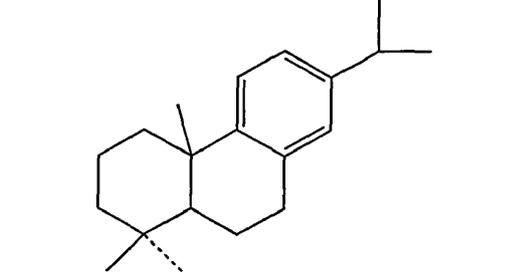
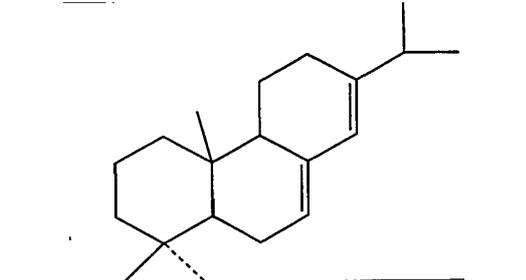
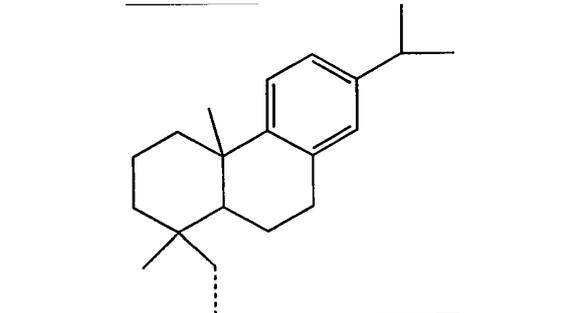
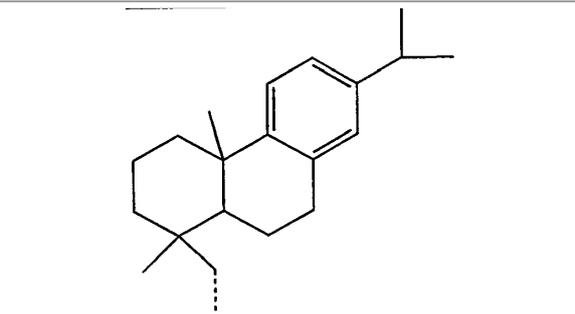
Combinaciones no limitantes de grupos hidrófobos en las posiciones R¹, R² y R³ de la fórmula I se enumeran a continuación. Adicionalmente, son posibles todas las combinaciones de diferentes sustituyentes hidrófobos R² y R³, tales como un compuesto que tenga -(CH₂)₁₇-CH₃ como R² y -CH₂-(O-(CH₂)₃)₄-OH como R³. Los compuestos resultantes pueden utilizarse como agentes tensioactivos de acuerdo con la presente invención.

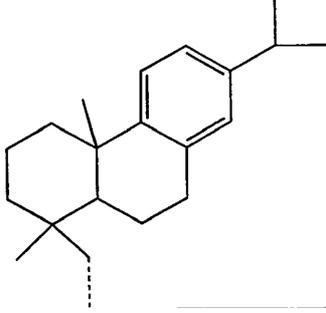
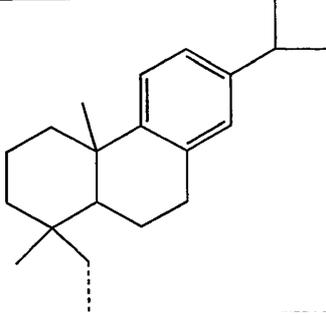
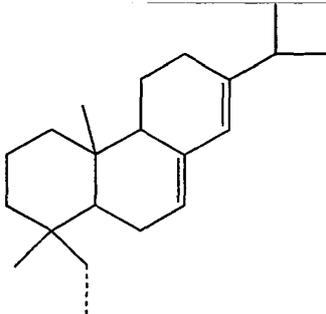
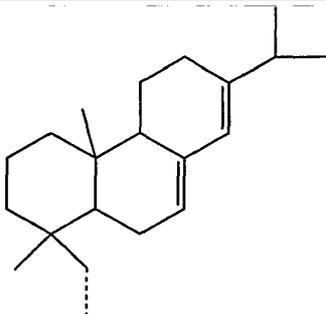
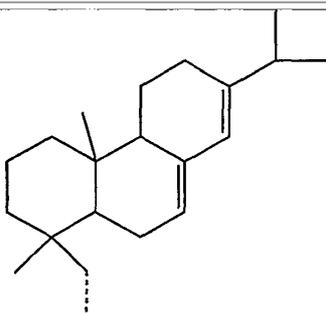
Tabla 1

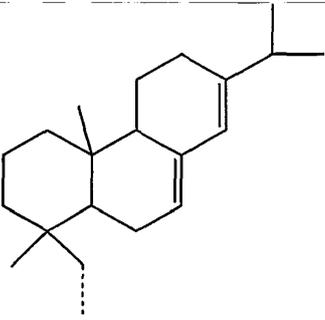
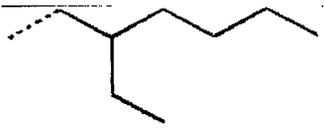
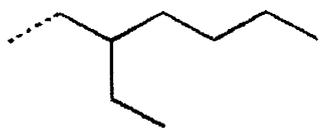
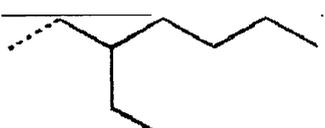
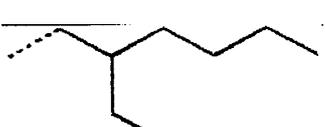
Sustituyentes hidrófobos en los compuestos para uso como agentes tensioactivos de acuerdo con la presente invención		
Comp #	R ¹	R ² y/o R ³
1	-H	-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃
2	-CH ₃	-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃
3	-CH ₂ -CH ₃	-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃
4	-CH-(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃
5	-H	-(CH ₂) ₉ -CH ₃
6	-CH ₃	-(CH ₂) ₉ -CH ₃
7	-CH ₂ -CH ₃	-(CH ₂) ₉ -CH ₃
8	-CH-(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₉ -CH ₃
9	-H	-(CH ₂) ₁₃ -CH ₃
10	-CH ₃	-(CH ₂) ₁₃ -CH ₃
11	-CH ₂ -CH ₃	-(CH ₂) ₁₃ -CH ₃
12	-CH-(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₁₃ -CH ₃
13	-H	-(CH ₂) ₁₅ -CH ₃
14	-CH ₃	-(CH ₂) ₁₅ -CH ₃
15	-CH ₂ -CH ₃	-(CH ₂) ₁₅ -CH ₃
16	-CH-(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₁₅ -CH ₃
17	-H	-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃
18	-CH ₃	-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃
19	-CH ₂ -CH ₃	-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃
20	-CH-(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃
21	(CH ₂) ₈ -CH ₃	-H
22	-(CH ₂) ₁₀ -CH ₃	-H

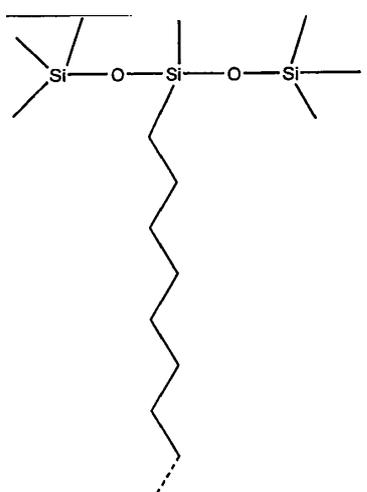
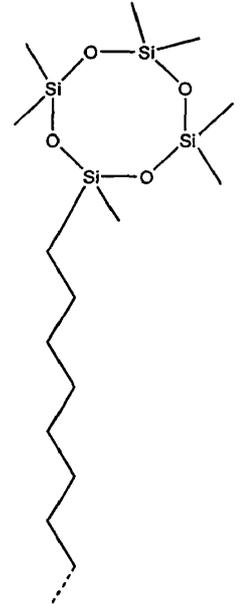
ES 2 390 461 T3

Sustituyentes hidrófobos en los compuestos para uso como agentes tensioactivos de acuerdo con la presente invención		
Comp #	R ¹	R ² y/o R ³
23	-(CH ₂) ₁₂ -CH ₃	-H
24	-(CH ₂) ₁₄ -CH ₃	-H
25	-(CH ₂) ₁₆ -CH ₃	-H
26	-H	-(CH ₂) ₆ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -CH ₃
27	-CH ₃	-(CH ₂) ₆ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -CH ₃
28	-CH ₂ -CH ₃	-(CH ₂) ₆ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -CH ₃
29	-CH-(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₆ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -CH ₃
30	-(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -CH ₃	-H
31	-(CH ₂) ₇ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₄ -CH ₃	-H
32	-H	-(CH ₂) ₆ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₄ -CH ₃
33	-CH ₃	-(CH ₂) ₆ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₄ -CH ₃
34	-CH ₂ -CH ₃	-(CH ₂) ₆ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₄ -CH ₃
35	-CH-(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₆ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₄ -CH ₃
36	-H	-(CH ₂) ₆ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH ₃
37	-CH ₃	-(CH ₂) ₆ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH ₃
38	-CH ₂ -CH ₃	-(CH ₂) ₆ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH ₃
39	-CH-(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₆ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH ₃
40	-(CH ₂) ₇ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH ₃	-H
41	-H	
42	-CH ₃	
43	-CH ₂ -CH ₃	
44	-CH-(CH ₃) ₂	
45		-H

Sustituyentes hidrófobos en los compuestos para uso como agentes tensioactivos de acuerdo con la presente invención		
Comp #	R ¹	R ² y/o R ³
46		-H
47		-H
48		-H
49		-H
50		-H
51		-H
52	-H	
53	-CH ₃	

Sustituyentes hidrófobos en los compuestos para uso como agentes tensioactivos de acuerdo con la presente invención		
Comp #	R ¹	R ² y/o R ³
54	-CH ₂ -CH ₃	
55	-CH-(CH ₃) ₂	
56	-H	
57	-CH ₃	
58	-CH ₂ -CH ₃	

Sustituyentes hidrófobos en los compuestos para uso como agentes tensioactivos de acuerdo con la presente invención		
Comp #	R ¹	R ² y/o R ³
59	-CH-(CH ₃) ₂	
60	-H	-((CH ₂) ₃ -O) ₄ -H
61	-CH ₃	-((CH ₂) ₃ -O) ₄ -H
62	-CH ₂ -CH ₃	-((CH ₂) ₃ -O) ₄ -H
63	-CH-(CH ₃) ₂	-((CH ₂) ₃ -O) ₄ -H
64	-H	-(O-(CH ₂) ₃) ₄ -OH
65	-CH ₃	-(O-(CH ₂) ₃) ₄ -OH
66	-CH ₂ -CH ₃	-(O-(CH ₂) ₃) ₄ -OH
67	-CH-(CH ₃) ₂	-(O-(CH ₂) ₃) ₄ -OH
68	-CH ₂ -(O-(CH ₂) ₃) ₃ -OH	-H
69	-H	-CH ₂ -(O-(CH ₂) ₃) ₄ -OH
70	-CH ₃	-CH ₂ -(O-(CH ₂) ₃) ₄ -OH
71	-CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -(O-(CH ₂) ₃) ₄ -OH
72	-CH-(CH ₃) ₂	-CH ₂ -(O-(CH ₂) ₃) ₄ -OH
73	-H	
74	-CH ₃	
75	-CH ₂ -CH ₃	
76	-CH-(CH ₃) ₂	

Sustituyentes hidrófobos en los compuestos para uso como agentes tensioactivos de acuerdo con la presente invención		
Comp #	R ¹	R ² y/o R ³
77	-H	-(CF ₂) ₆ -CF ₃
78	-CH ₃	-(CF ₂) ₆ -CF ₃
79	-CH ₂ -CH ₃	-(CF ₂) ₆ -CF ₃
80	-CH-(CH ₃) ₂	-(CF ₂) ₆ -CF ₃
81		-H
82		-H

5 En varios de los ejemplos dados anteriormente, cuando R² y/o R³ constituyen un resto hidrófobo, el sustituyente R¹ es un sustituyente hidrocarbonado pequeño tal como un grupo metilo, etilo o isopropilo, o un hidrógeno simple. Tales fragmentos cortos de hidrocarburos pueden encontrarse en la posición β como resultado de una ruta de síntesis particular seleccionada, v.g., una adecuada para producción industrial en gran escala. Adicionalmente, tales grupos pequeños (v.g. isopropilo) pueden unirse deliberadamente para introducir un empaquetamiento menos favorable en estado sólido a fin de reducir la temperatura de Krafft (véase más adelante).

Como se ha explicado anteriormente, las personas expertas son capaces de seleccionar de la multitud de grupos hidrófobos conocidos a fin de obtener los compuestos para uso como agentes tensioactivos de acuerdo con la presente invención. Parámetros conocidos de importancia a considerar cuando se seleccionan restos hidrófobos para los compuestos a utilizar como agente tensioactivo son, entre otros, el balance hidrófilo-lipófilo (HLB) y la temperatura Krafft del agente tensioactivo. La determinación de estos parámetros está dentro de las capacidades de una persona experta en la técnica, pero los dos conceptos se reseñan sin embargo a continuación para completitud.

El denominado balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de un agente tensioactivo dado es una característica bien conocida, tabulada para agentes tensioactivos comerciales y utilizada extensamente para selección de un agente tensioactivo adecuado para una aplicación dada. Un número HLB alto significa que el agente tensioactivo en cuestión tiene una afinidad alta para la fase acuosa si está presente en un sistema agua + aceite. Si se prepara una emulsión a partir de un sistema de este tipo, el resultado es normalmente emulsión de aceite en agua. Por el contrario, si el número HLB es bajo, el agente tensioactivo tiene una afinidad alta para la fase aceite, y se forman normalmente emulsiones de agua en aceite. El número HLB de un agente tensioactivo está influenciado por la estructura química de ambos grupos hidrófilo e hidrófobo del agente tensioactivo. Dentro de la clase de agentes tensioactivos de la presente invención, el parámetro HLB puede variarse principalmente por selección del grupo hidrófobo. Como ejemplo, entre los agentes tensioactivos 1-17 en la enumeración anterior, aquéllos que tienen una cadena de carbonos más corta como grupo o grupos hidrófobos (v.g. los compuestos 5-8) tendrán un número HLB más alto (tendrán una mayor afinidad para el agua) que aquéllos que tienen cadenas de carbono más largas (v.g., los compuestos 17-20).

La temperatura Krafft es la temperatura a la cual la solubilidad en agua aumenta muy espectacularmente. Para una aplicación dada, utilizando el agente tensioactivo de acuerdo con la invención, es importante considerar la temperatura Krafft del agente tensioactivo, a fin de asegurar la disolución del agente tensioactivo a la temperatura en cuestión. Una manera muy conocida de disminución de la temperatura Krafft de un agente tensioactivo es el uso de uno o varios enlaces dobles en el o los grupos hidrófobos, creando una cadena de carbonos plegada que hace a su vez menos favorables las condiciones de empaquetamiento en el estado sólido. Como ejemplos, los agentes tensioactivos 26-40 en la enumeración anterior podrían tener una temperatura Krafft más baja que los compuestos correspondientes sin el enlace doble. Otra manera bien conocida de disminución de la temperatura Krafft de un agente tensioactivo consiste en introducir ramificación en el grupo hidrófobo. Los agentes tensioactivos 45-49 y 73-76 en la enumeración anterior son ejemplos de agentes tensioactivos con tales grupos hidrófobos ramificados.

El compuesto de la presente invención actúa como agente tensioactivo aniónico (es decir en su forma de sal) a $\text{pH} \geq \text{pK}_a$. El pK_a de los compuestos de la presente invención puede variar ampliamente, v.g. como resultado de la elección de los restos hidrófobos. Adicionalmente, la sustitución en el carbono α del grupo β -cetoácido con v.g. grupos sustractores de electrones, tales como $-\text{NO}_2$, CCl_3 , $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$ o $\text{CH}_3\text{CO}-$, puede reducir el pK_a .

Los profesionales expertos son capaces de seleccionar temperaturas adecuadas (v.g. en el intervalo de 0 a 100°C), para emplear el compuesto de la presente invención.

El agente tensioactivo de la presente invención puede ser un agente dispersante.

Los objetos de la presente invención se consiguen también por una dispersión que comprende partículas sólidas, gotitas líquidas o burbujas de gas dispersadas, como una fase interna, en un fluido, como una fase externa, por medio de un agente tensioactivo, como agente dispersante, en donde dicho agente tensioactivo es un compuesto como se ha definido anteriormente.

Dicho agente tensioactivo puede ser activo en cualquier clase de dispersión, cuya preparación puede realizarse de acuerdo con procedimientos bien conocidos por la persona experta (tales como agitación, cizallamiento o pulverización). Como es también bien conocido por los profesionales expertos, una dispersión puede ser un aerosol, un coloide, una emulsión, una espuma, un gel, un sol o una suspensión. La fase externa de una dispersión de este tipo puede ser tanto una fase acuosa como una fase de aceite o aire. Los profesionales expertos son capaces de examinar rutinariamente la velocidad de descomposición, tal como se manifiesta por rotura retardada de la dispersión y/o la velocidad de rotura, a diferentes temperatura en una dispersión de este tipo (véase el Ejemplo 3 más adelante). De acuerdo con ello, los profesionales expertos son capaces de seleccionar temperaturas adecuadas (v.g. dentro del intervalo de 0 a 100°C) para emplear la dispersión. La velocidad de descomposición puede controlarse eficazmente por la temperatura en condiciones de pH sustancialmente constantes. Su velocidad de descomposición aumenta generalmente con la temperatura creciente. La velocidad de descomposición es sustancialmente independiente del pH, con tal que $\text{pH} > \text{pK}_a$.

Adicionalmente, los objetos de la presente invención se alcanzan por la puesta a disposición de un método para reducir la tensión superficial entre un líquido y otra fase, que comprende añadir a dicho líquido, como agente tensioactivo, un compuesto que tiene un resto hidrófobo unido a un resto hidrófilo, en el cual el resto hidrófilo comprende un grupo β -cetoácido y el resto hidrófobo está unido por un enlace desde un carbono o un oxígeno del resto hidrófobo a un carbono del grupo β -cetoácido, con la condición de que el carbono β del grupo β -cetoácido no forma parte de un grupo carboxilo o éster, o una sal del mismo. Variantes y opciones particulares para el agente tensioactivo utilizado en el método de inventiva para reducir la tensión superficial se ha expuesto anteriormente.

Adicionalmente, los objetos de la presente invención se consiguen por un método para rotura de una dispersión que comprende partículas sólidas, gotitas líquidas o burbujas de gas dispersadas, como fase interna, en un fluido, como fase externa, por medio de un agente tensioactivo como agente dispersante, en el cual dicho agente tensioactivo es un compuesto como se ha definido anteriormente, comprendiendo dicho método los pasos de

- 5 a) proporcionar dicha dispersión a una temperatura en la que la misma es sustancialmente estable; y
 b) ajustar la temperatura de dicha dispersión, a fin de conseguir una velocidad de descomposición deseada del agente tensioactivo.

10 Como se ha descrito anteriormente, el agente tensioactivo de la invención es susceptible de una velocidad de descomposición y desactivación incrementadas por aumento de la temperatura. Esta propiedad permite la rotura controlada de una dispersión en un momento deseable y/o a una velocidad deseable. Por tanto, en cualquier aplicación adecuada, las propiedades de una composición inicialmente dispersada pueden cambiarse en caso deseable.

15 Los profesionales expertos son capaces de examinar rutinariamente la temperatura requerida para una velocidad de descomposición deseada. La temperatura depende del agente tensioactivo y los componentes de la fase externa, la fase interna, así como del pH (véase anteriormente).

La dispersión se proporciona preferentemente a una temperatura comprendida en el intervalo que va desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 40°C, con preferencia desde aproximadamente 10 a aproximadamente 30°C, a la cual la dispersión es virtualmente estable (es decir estable durante v.g. horas o días).

20 Por aumento de la temperatura en un intervalo que va desde aproximadamente 40 a aproximadamente 100°C, con preferencia desde aproximadamente 60 a aproximadamente 95°C, la dispersión se rompe más rápidamente debido a la velocidad incrementada de descomposición y desactivación del agente tensioactivo (v.g. descomposición dentro de v.g. minutos u horas). La velocidad de descomposición, como se manifiesta por la rotura retardada y/o la velocidad de rotura de la dispersión, puede controlarse así eficazmente por la temperatura en condiciones de pH sustancialmente constantes. La velocidad de descomposición aumenta generalmente con la temperatura creciente y es sustancialmente independiente del pH con tal que $\text{pH} > \text{pK}_a$.

La dispersión puede proporcionarse como sigue:

- 30 i) proporcionando un precursor del agente tensioactivo, en donde el precursor del agente tensioactivo es un éster o amida, preferentemente un éster, de un compuesto como se ha definido anteriormente;
 ii) activando dicho precursor del agente tensioactivo para dar un agente tensioactivo, en donde el agente tensioactivo es un compuesto como se ha definido anteriormente; y
 iii) dispersando una mixtura de dicha fase interna, dicha fase externa y dicho agente tensioactivo.

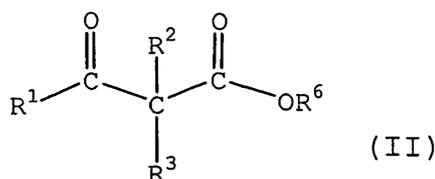
Una provisión de este tipo permite que el agente tensioactivo se guarde como su precursor termoestable y se active poco antes de su utilización.

La dispersión puede proporcionarse también como sigue:

- 35 i) proporcionando una mixtura de dicha fase interna, dicha fase externa y un precursor del agente tensioactivo, en donde el precursor del agente tensioactivo es un éster o amida, preferentemente un éster, de un compuesto como se ha definido anteriormente;
 ii) activando dicho precursor del agente tensioactivo para dar un agente tensioactivo, en donde el agente tensioactivo es un compuesto como se ha definido anteriormente; y
 40 iii) dispersando dicha mixtura.

Dicha provisión permite que la acción superficial en una composición que comprende el precursor del agente tensioactivo se active en una ocasión deseable, cambiando con ello las propiedades de la composición.

45 Así pues, un aspecto adicional de la presente invención consiste en el uso de un éster del agente tensioactivo de inventiva como precursor del agente tensioactivo. Así pues, un compuesto para uso como precursor del agente tensioactivo tiene la fórmula general II:



en la cual R^1 , R^2 y R^3 son como se ha definido para la fórmula I, y R^6 es cualquier sustituyente adecuado. En un sentido general, la identidad de R^6 no es crítica, y puede ser seleccionado por la persona experta sin experimentación excesiva, con vistas a proporcionar características adecuadas, por ejemplo en el contexto de la

fases. El resultado es una formulación adecuada para uso como formulación desengrasante, v.g. en equipo de lavado automático de automóviles. Como en otras aplicaciones del concepto de inventiva, el agente tensioactivo se degrada a lo largo del tiempo o con aumento de temperatura, lo cual facilita la separación y el procesamiento ulterior de los diferentes componentes de la formulación después de su utilización.

5 Otro aspecto adicional de aplicación de la presente invención se refiere al uso de un compuesto como se ha descrito anteriormente como agente tensioactivo en una solución limpiadora, que tiene una composición más simple que la descrita inmediatamente antes. Un precursor de un agente tensioactivo como se describe en esta memoria puede mezclarse en proporciones adecuadas con un componente alcalino, por ejemplo hidróxido de potasio sólido disuelto en etanol. El resultado, después de la saponificación, es un concentrado etanólico de un agente tensioactivo
10 activado de acuerdo con la invención. El concentrado puede diluirse luego a discreción del usuario, y utilizarse para limpieza/desengrasado en situaciones domésticos e industriales.

Otro aspecto adicional de aplicación de la presente invención se refiere al uso de un compuesto como se ha descrito anteriormente como agente tensioactivo en una composición alcalina detergente, que es útil por ejemplo en equipo de lavado automático de vajillas. En la preparación de una composición de este tipo, se prepara una pre-mezcla
15 acuosa, fuertemente alcalina (típicamente pH 11-14) de un agente complejante, tal como Na_3NTA o tripolifosfato, y una sal alcalina para uso como inhibidor de corrosión y agente anti-redeposición, tal como metasilicato de sodio. Opcionalmente, se añade también un compuesto tensioactivo auxiliar, tal como Berol 266 (Akzo Nobel). A esta pre-mezcla fuertemente alcalina, se añade un precursor del agente tensioactivo como se describe en esta memoria bajo agitación enérgica, creando una emulsión que puede utilizarse en equipo de lavado de vajillas. Durante el periodo de
20 uso inicial, el precursor del agente tensioactivo se activará. Con una elección cuidadosa del agente tensioactivo y de las proporciones de los compuestos de la composición, el agente tensioactivo activado se degradará durante el curso de un programa típico de lavado, de tal modo que únicamente quedarán al final del programa pequeños fragmentos, en todo caso, de la composición intacta.

Otro aspecto adicional de aplicación de la presente invención concierne al uso de un compuesto como se ha descrito anteriormente como agente tensioactivo en una composición detergente para lavado de ropa. Un ejemplo de una formulación detergente se proporciona en el Ejemplo 14. Los componentes de esta formulación pueden ser intercambiados por las personas con experiencia en la técnica para proporcionar composiciones alternativas, teniendo en cuenta el significado funcional de cada componente. Un detergente para lavado de ropa que comprende un agente tensioactivo de acuerdo con la presente invención, es decir un agente tensioactivo termolábil (semejante a jabón) en lugar de un jabón ordinario, puede exhibir una eficiencia mejorada de eliminación de manchas debido al hecho de que la diferencia de afinidad del agente tensioactivo (SAD)/parámetro de empaquetamiento crítico (CPP)/curvatura espontánea de la capa de agente tensioactivo entre la suciedad y la fase acuosa cambiará durante el ciclo de lavado a medida que se descompone el agente tensioactivo. Es bien sabido que existe un valor SAD/CPP óptimo para eliminación óptima de cada tipo de suciedad aceitosa. Utilizando un detergente dinámico como se describe en esta memoria, varias manchas diferentes pueden eliminarse óptimamente durante el mismo ciclo de lavado, a una temperatura de lavado constante. El hecho de que este efecto puede obtenerse con un agente tensioactivo que se descompone para dar productos respetuosos con el medio ambiente es naturalmente una ventaja adicional.

Otro aspecto adicional de aplicación de la presente invención concierne al uso de un compuesto como se ha descrito anteriormente como agente tensioactivo en una emulsión de una sustancia activa destinada a ser aplicada para cosechas agrícolas. En este contexto, una sustancia activa de este tipo, que puede ser por ejemplo un pesticida, un agente de control de malezas u otra composición destinada a protección de las cosechas, se mezcla con un agente tensioactivo activado y por ejemplo propilenglicol para preparar un stock concentrado. La sustancia activa puede proporcionarse en cualquier forma líquida o sólida. Cuando se utiliza en el campo, el stock concentrado se diluye convenientemente y se utiliza para protección de las cosechas. Una vez más, el agente tensioactivo de inventiva es ventajoso, en el sentido de que sus productos de degradación no son nocivos para el medio ambiente con una elección adecuada de grupos hidrófobos.

Otro aspecto de aplicación de la presente invención concierne al uso de un compuesto como se ha descrito anteriormente como agente tensioactivo en una emulsión alquídica para formulaciones de pintura. Un ejemplo de una formulación de este tipo se proporciona en el Ejemplo 16. Los componentes de esta formulación pueden ser intercambiados por las personas expertas a fin de proporcionar composiciones alternativas, teniendo en cuenta el significado funcional de cada componente. La emulsión alquídica obtenida puede utilizarse en la formulación de v.g. pinturas de brillo elevado para uso en exteriores. Las emulsiones alquídicas estabilizadas por un agente tensioactivo susceptible de descomposición de acuerdo con la invención pueden permitir la formulación de pinturas con resistencia mejorada al agua, debido a la transformación del agente tensioactivo soluble en agua (después de la aplicación de la pintura) a un residuo hidrófobo semejante a aceite. La naturaleza hidrófoba del producto de descomposición puede hacer también la superficie pintada más repelente al agua/hidrófoba.

Otro aspecto adicional de aplicación de la presente invención concierne al uso de un compuesto como se ha descrito anteriormente como agente tensioactivo en una composición de tinta. Un ejemplo de una composición de tinta de este tipo se proporciona en el Ejemplo 17. Los componentes de esta formulación pueden ser intercambiados por las personas expertas a fin de proporcionar composiciones alternativas, teniendo en cuenta el significado

funcional de cada componente. La tinta obtenida es útil para impresión, v.g. en un proceso de impresión flexográfico. Después de la impresión, el agente tensioactivo se descompondrá en productos inocuos no tensioactivos con el tiempo o por aplicación de calor. Aparte del beneficio ambiental obvio, la adhesión de cualesquiera recubrimientos subsiguientes encima del área impresa puede mejorarse debido a la descomposición del agente tensioactivo.

5 Adicionalmente, la tinta seca puede exhibir una mejor resistencia al agua o a los productos químicos transportados por el agua, dado que el producto de descomposición (en este caso 2-pentadecanona) tiene una solubilidad en agua mucho menor, comparado con el agente tensioactivo.

Otro aspecto adicional de aplicación de la presente invención concierne al uso del compuesto como se ha descrito anteriormente como agente tensioactivo en una composición de recubrimiento. Un ejemplo de una composición de recubrimiento de este tipo se proporciona en el Ejemplo 18. Los componentes de esta formulación pueden ser intercambiados por las personas expertas a fin de proporcionar composiciones alternativas, teniendo en cuenta importancia funcional de cada componente. La formulación de recubrimiento obtenida puede utilizarse para revestimiento de papel/cartón. La descomposición del agente tensioactivo en la formulación (en el paso de secado inmediatamente después de la aplicación de recubrimiento, más tarde después del almacenamiento o por tratamiento térmico para el propósito explícito de descomposición del agente tensioactivo) puede proporcionar beneficios tales como mejores propiedades de impresión, mejor adhesión (v.g. a un recubrimiento de polietileno aplicado en un paso subsiguiente) y propiedades de fricción mejoradas. Adicionalmente, la ausencia de toxicidad de los productos de degradación del agente tensioactivo (grupos hidrófobos adecuados y carbonato/hidrogenocarbonato de sodio) es beneficiosa para papel y/o cartón destinados a estar en contacto con productos alimenticios.

Como se utiliza en esta memoria, el término "grupo β-ceto-ácido" significa un grupo ácido carboxílico que tiene un grupo carbonilo distanciado un carbono del grupo ácido carboxílico, es decir, un grupo de acuerdo con la fórmula I:



El "carbono α" de un grupo β-cetoácido es el carbono inmediato al grupo ácido carboxílico. El "carbono β" de un grupo β-cetoácido es el carbono distanciado un carbono del grupo ácido carboxílico. Véase la fórmula II:

25



Como se utiliza en esta memoria, el término "grupo carboxilo" significa un grupo de acuerdo con la fórmula III:



Si el carbono β del grupo β-cetoácido forma parte de un grupo carboxilo de este tipo, el compuesto de la presente invención no perderá su actividad superficial después de la descomposición.

30

Como se utiliza en esta memoria, el término "grupo éster" significa un grupo de acuerdo con la fórmula IV:



Si el carbono β del grupo β-cetoácido forma parte de un grupo éster de este tipo, el compuesto de la presente invención puede, antes o después de la descomposición, hidrolizarse para dar un compuesto tensioactivo adicional.

35 Ejemplos

Ejemplo 1. Síntesis de un precursor del agente tensioactivo

Se añadió sodio metálico (1,8 g, 0,075 moles) en pequeñas porciones a una vasija con dos bocas que contenía etanol absoluto (30 ml) con agitación continua bajo N₂ hasta que se hubo disuelto totalmente el sodio. A continuación, se añadieron acetoacetato de etilo (14,7 ml, 0,115 moles) y 1-yodododecano (18,7 ml, 0,076 moles) a la vasija y la mixtura resultante se mantuvo a reflujo durante 3,5 horas y se vertió luego sobre agua, después de lo

40

cual se extrajo con dietil-éter. El extracto obtenido se secó sobre MgSO₄ y se concentró a vacío. El residuo se purificó por destilación a vacío (0,1 bar, fracción recogida a 135-140°C), dando un aceite claro.

El aceite obtenido se caracterizó por resonancia magnética nuclear (¹H NMR) y se encontró que estaba constituido por α-dodecilacetoacetato de etilo de pureza aproximada 98,5%. Se obtuvieron picos ¹H NMR para los desplazamientos siguientes (ppm): 0,90, 1,35, (1,65 y 1,67), 1,85, (2,05), 2,25, 3,42, 4,22. Adicionalmente, se obtuvieron los picos típicos de cloroformo y diclorometano, procedentes del disolvente utilizado. Los picos entre paréntesis eran pequeños picos de impurezas no identificados.

Ejemplo 2a. Activación del precursor del agente tensioactivo por saponificación.

Se mezclaron 100 mg del precursor del agente tensioactivo del Ejemplo 1 con 700 µl de KOH 0,5 M disuelta en etanol y la mixtura se dejó en reposo con agitación continua durante una hora. La mixtura se vertió luego en 10 ml de agua desionizada. Se demostró que el producto resultante (compuesto 2 de la Tabla 1) exhibía un comportamiento típico para soluciones concentradas de agentes tensioactivos solubles en agua del tipo jabón, es decir que daban soluciones acuosas turbias fuertemente espumantes y permitían la formación de emulsiones muy estables de aceite en agua. El hecho de que las emulsiones formadas eran realmente emulsiones de aceite en agua (y no emulsiones de agua en aceite) se demostró de acuerdo con el Ejemplo 2c.

Ejemplo 2b. Activación del precursor del agente tensioactivo por saponificación

Se llevó a cabo la activación del precursor de acuerdo con el Ejemplo 2a. Sin embargo, para obtener un agente tensioactivo activo más puro el precursor se extrajo varias veces con agua desionizada antes de la saponificación. Adicionalmente, el tiempo de saponificación se aumentó hasta 3 horas.

Ejemplo 2c. Test del tipo de emulsión obtenido

Cantidades iguales de hexadecano (aceite, de color rojo para visibilidad por una pequeña cantidad de pigmento soluble en aceite) y agua que contenía 0,85% del agente tensioactivo (precursor activado) del Ejemplo 2a se expusieron a cizallamiento enérgico por un equipo mezclador denominado Ultraturax. Después de dejar caer una gota de la emulsión obtenida en hexadecano puro, se observó que la gotita caía al fondo del vaso de precipitados inalterada. Otra gotita de la emulsión obtenida se dejó caer en agua, y se observó que la gotita de emulsión se dispersaba espontáneamente en el agua, lo cual demuestra que la emulsión era del tipo de aceite en agua (siendo el medio continuo de la emulsión agua, no aceite).

Ejemplo 2d. Test del carácter hidrófilo/hidrófobo del precursor

El éster precursor del Ejemplo 1 se añadió como una sola gota a una muestra de agua desionizada. El precursor exhibía un comportamiento semejante a aceite (hidrófobo) como era de esperar por su estructura química.

Ejemplo 3. Formación de emulsiones de aceite en agua con rotura retardada y velocidad de rotura controlada por temperatura

Muestras tomadas de una emulsión preparada como se describe en el Ejemplo 2c, separadas de la emulsión durante la agitación continua por un agitador magnético, se sometieron a tratamiento isotérmico en caliente a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y 95°C y se documentaron fotográficamente en función del tiempo. El porcentaje de aceite separado en un tiempo dado se midió a partir de las fotos obtenidas y se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Aceite separado (%)

Tiempo (min)	Temperatura ambiente	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	95 °C
5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9
25	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,7
30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,6
40	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,4
50	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,7
65	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	19,2
80	0,0	0,0	0,0	0,0	6,7	24,0

ES 2 390 461 T3

(continuación)

Tiempo (min)	Temperatura ambiente	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	95 °C
95	0,0	0,0	0,0	2,9	13,3	29,7
115	0,0	0,0	0,0	3,8	19,0	31,7
135	0,0	0,0	0,0	3,8	26,7	36,5
180	0,0	0,0	0,0	5,7	40,0	47,3
215	0,0	0,0	0,0	11,4	43,8	49,0
250	0,0	0,0	0,0	20,0	51,4	58,8
310	0,0	0,0	2,0	28,6	58,1	59,2
370	0,0	0,0	10,0	40,0	66,7	69,3
430	0,0	0,0	19,2	46,7	65,7	75,1
440	0,0	0,0	50,0	62,4	67,3	80,4
475	0,0	3,0	54,7	68,6	76,5	82,2
510	0,0	4,0	56,0	68,3	77,7	83,3
545	0,0	5,1	55,0	69,3	82,9	84,2
630	0,0	7,1	60,0	78,8	87,0	89,1
710	0,0	5,1	60,0	79,6	86,5	88,2
840	0,0	8,8	69,3	83,9	85,7	89,2
870	0,0	33,7	78,4	87,0	87,4	88,8
1045	0,0	31,7	79,2	86,1	85,7	92,1
1175	0,0	40,0	79,6	88,2	85,7	90,5

Como puede verse en la tabla 2, se observó un tiempo de retardo antes de la iniciación de la rotura de la emulsión. Se encontró que este tiempo de retardo era claramente controlable por temperatura, v.g. el tiempo de retardo era corto a temperaturas altas y sustancialmente más largo a temperaturas más bajas. Adicionalmente, la velocidad de rotura de la emulsión (después que hubo comenzado la misma), era más lenta a bajas temperaturas que a temperaturas altas.

Obsérvese que los tiempos de retardo absolutos y las velocidades de rotura de la emulsión dependerán probablemente en gran medida del protocolo de emulsionamiento y la historia de las muestras individuales. Las tendencias generales relativas, siendo las velocidades mayores y los tiempos de retardo más cortos a temperaturas altas en comparación con las temperaturas bajas, serán válidas sin embargo de todas formas para una muestra dada de emulsión individual.

Ejemplo 4. Verificación de la debilitación de la actividad superficial por monitorización de una debilitación en el poder espumante

Muestras que contenían 0,85% de agente tensioactivo, preparadas como en el Ejemplo 2a anterior, se trataron térmicamente a una serie de temperaturas diferentes en baños de agua y se registró la altura de espuma inicial obtenida después de agitación directa de las muestras calientes, en función del tiempo. Como puede verse por la Tabla 3, el poder espumante de las muestras se debilitaba con el tiempo, y lo hacía de modo significativamente más rápido a temperaturas más altas. Una vez más, esto demuestra que los agentes tensioactivos de la presente invención permiten el control de la velocidad de debilitación de la actividad superficial dentro de un amplio intervalo.

Tabla 3. Altura de espuma (cm)

Tiempo (min)	Temperatura ambiente	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	95 °C
5	6,05	5,7	5,55	5,3	5,25	4,35
10	5,9	5,75	5,4	5,25	5,4	1,6
20	5,95	6,05	5,85	5,4	5,4	1,05
25	6,1	6,15	5,75	5,7	5,25	0,85

ES 2 390 461 T3

(continuación)

Tiempo (min)	Temperatura ambiente	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	95 °C
45	5,9	5,85	6,1	5,75	4,7	0,85
60	5,8	6,05	6,05	5,45	4,85	0,9
80	5,8	5,55	5,7	4,95	4,05	0,8
100	5,85	5,5	5,6	5,1	2,8	0,85
115	6,1	5,7	5,8	5	2,7	0,8
135	5,95	5,85	5,5	4,6	1,7	0,85
180	5,7	5,85	5,8	4,75	1,55	0,75
215	5,65	5,85	4,65	4,5	1	0,75
255	5,55	5,7	4,7	3,65	0,85	0,8
315	5,6	5,85	4,85	3,7	0,9	0,8
375	5,75	5,65	3,5	3,4	0,7	0,8
425	5,6	5,75	3,5	2,55	0,7	0,85
440	5,7	5,35	2,25	1,85	0,7	0,8
470	5,7	5,45	2,3	1,8	0,75	0,8
505	5,55	5,35	2,65	1,45	0,75	0,9
625	5,55	4,4	2,35	1,15	0,75	0,9
705	5,6	3,8	2,35	1,15	0,8	0,9
835	5,55	3,75	1,65	1,35	0,8	0,9
870	4,15	2,75	0,65	0,7	0,65	0,9
1100	4,1	2,55	0,75	0,9	0,75	0,9
1230	4,25	1,85	1	0,85	0,38	0,9

Ejemplo 5. Verificación del producto de degradación obtenido

Una muestra constituida por soluciones acuosas al 0,85% del agente tensioactivo (véanse los ejemplos mencionados anteriormente) se trató durante 31 horas a 95°C y se guardó después en un refrigerador. La muestra se enfrió luego en un baño de hielo y se centrifugó. Se obtuvo de este modo una fase cristalina que flotaba encima del líquido centrifugado. Los cristales se retiraron del líquido y se lavaron una sola vez con agua con sacudidas enérgicas, seguido por centrifugación y separación. Los cristales obtenidos se disolvieron en acetona deuterada y se caracterizaron por ¹H NMR. Los resultados confirmaron que se había formado pentadecanona, lo cual comprueba el mecanismo de descomposición esperado del agente tensioactivo (el precursor del agente tensioactivo activado/saponificado). La pentadecanona carece de toxicidad y está permitida en aplicaciones alimentarias.

Ejemplo 6. Intervalo de pH de formación de espuma

Una muestra de solución acuosa de agente tensioactivo (precursor activado de acuerdo con el Ejemplo 2b) se ajustó en pH con HCl, a fin de detectar el límite inferior de pH para la formación de espuma (supuesto que coincidiera con el pK_a del agente tensioactivo). Se encontró que las soluciones formaban espuma satisfactoriamente cuando el pH disminuía hasta pH 6 inclusive, pero que una muestra de pH 5 no formaba espuma. Esto demuestra el carácter semejante a jabón/ácido graso del agente tensioactivo activo descomponible de esta invención y demuestra también que el intervalo típico de pH de utilidad en medios acuosos puede ser v.g. desde 6 a 14 (véase más adelante).

Ejemplo 7. Dependencia del pH del retardo de rotura de la emulsión

Se prepararon varias emulsiones de hexadecano en una solución acuosa que contenía 0,085% de agente tensioactivo (precursor activado de acuerdo con el Ejemplo 2b) utilizando un equipo Ultraturax como anteriormente. Después de ello, se ajustó el pH de las muestras de emulsión a 14, 12, 10, 8 y 6 con HCl 1 M o NaOH 1 M. Las muestras se trataron luego a 95 y 70°C y el porcentaje de aceite separado se monitorizó en función del tiempo. La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos a 95 y 70°C. Como puede verse por la tabla, se obtuvo claramente una rotura retardada de la emulsión para todas las muestras con pH mayor que o igual a 10. El tiempo de retardo no dependía del pH en este intervalo (pH ≥ pK_a), lo cual debe esperarse por la descomposición del acetoacetato (Widmark, Acta Med. Scand. 53: 393-421 (1920-21)).

Para las muestras con pH 8, se había separado algo de aceite ya antes del tratamiento térmico. Sin embargo, la muestra tratada a 70°C presentaba todavía un comienzo retardado de la rotura ulterior cuando se calentaba. El aceite no emulsionado inicial en esta muestra era debido probablemente a emulsiónamiento deficiente, dado que tests posteriores dieron emulsiones con estabilidad a la temperatura ambiente.

- 5 Como puede verse por la tabla, ambas muestras a pH 6 comenzaban a separarse claramente a sin retardo alguno. Esto está de acuerdo con la cinética típica de la descomposición del acetoacetato (Widmark, *supra*) dado que es de esperar que la velocidad de descomposición aumente a medida que el pH se aproxima al pK_a del agente tensioactivo o se hace inferior a dicho valor.

Ejemplo 8. Dependencia del pH del retardo de rotura de la emulsión

- 10 Muestras emulsionadas (pH 8, 10 y 14) se trataron a la temperatura ambiente y a 7°C. Todas las emulsiones, aparte de la muestra con pH 8, que se guardó a la temperatura ambiente, se mantenían estables durante más de 19 horas. Para la muestra con pH 8, guardada a la temperatura ambiente, se detectó una iniciación débil de separación de aceite en la forma de pequeñas gotitas de aceite que se formaban en la parte superior del tubo de ensayo al cabo de 19 horas después de la preparación de la emulsión.

15 Tabla 4. Aceite separado (%)

Tiempo (min)	pH 6 70 °C	pH 6 95 °C	pH 8 70 °C	pH 8 95 °C	pH 10 70 °C	pH 10 95 °C	pH 12 70 °C	pH 12 95 °C	pH 14 70 °C	pH 14 95 °C
0	16	12	15	14	0	0	0	0	0	0
10	29	34	13	20	0	0	0	0	0	0
20	34	47	13	35	0	0	0	0	0	13
35	67	67	15	67	0	29	0	19	0	40
55	79	70	16	82	0	43	0	28	0	43
75	85	72	54	91	8	57	23	42	27	65
95	87	81	73	92	28	69	48	56	45	80
120	87	79	93	95	53	70	69	67	65	92
150	95	67	93	97	68	76	81	70	67	92
255	89	85	100	96	92	80	93	81	92	92

Ejemplo 9a. Activación del precursor del agente tensioactivo en medio acuoso

- 20 Se introdujeron 50 µl de un precursor del agente tensioactivo preparado como en el Ejemplo 1 en 1,5 ml de una solución acuosa de 28,4 g/l de NaOH. Después de sacudidas inmediatas del tubo de ensayo que contenía la mixtura anterior, se formó una emulsión inestable. La mixtura se emulsionó luego enérgicamente utilizando un mezclador vorticial. Inicialmente, no se produjo espuma alguna en la mixtura después de las sacudidas del tubo de ensayo. La muestra se guardó a la temperatura ambiente y se reemulsionó periódicamente como se ha indicado anteriormente. Después de 8 horas, se observó formación de espuma después de las sacudidas, lo que indicaba que había tenido lugar la saponificación necesaria para activación del precursor en el agente tensioactivo termolábil.
- 25 El comportamiento espumante estaba todavía presente después de 3 días de almacenamiento a la temperatura ambiente.

Ejemplo 9b. Activación del precursor del agente tensioactivo en medio acuoso utilizando un agente tensioactivo auxiliar

- 30 Se introdujeron 50 µl de un precursor del agente tensioactivo preparado como en el Ejemplo 1 en una mixtura de 1,5 ml de una solución acuosa de NaOH (28,4 g/l) y 60 µl de una solución acuosa del agente tensioactivo Berol 266 (12,2 g/l) obtenido de Akzo Nobel. Después de sacudir inmediatamente el tubo de ensayo que contenía la mixtura anterior, se formó una emulsión con mayor estabilidad (como se determinó por inspección) que en el Ejemplo 9a. La solución se emulsionó enérgicamente utilizando un mezclador vorticial. Inicialmente, no se produjo espuma alguna en la mixtura después de sacudir el tubo de ensayo. La muestra se guardó a la temperatura ambiente y se reemulsionó periódicamente como se ha indicado anteriormente. Después de 8 horas, se observó formación de espuma después de las sacudidas, lo que indicaba que había tenido lugar la saponificación necesaria para activación del precursor en el agente tensioactivo termolábil. El comportamiento espumante estaba todavía presente después de 3 días de almacenamiento a la temperatura ambiente.

Ejemplo 10. Emulsión de aceite en agua para lubricación

ES 2 390 461 T3

Se mezclaron los ingredientes siguientes en las proporciones que se indican:

Componente	Partes en peso
Agente tensioactivo activado del Ejemplo 2a	100
Agua	2200
Éster de trimetil-propano de ácido oleico	23
Aditivo de extrema presión	2
Inhibidor de corrosión	0,3

- 5 Se emulsionan enérgicamente 20-25 cm³ de una mixtura de acuerdo con la formulación anterior utilizando v.g. un mezclador Ultraturax durante 1 min a la temperatura ambiente. La emulsión obtenida será útil por ejemplo como emulsión lubricante en aplicaciones de trabajo de metales. Después de calentar, se romperá la emulsión, lo cual facilita la separación de la fase de aceite y su destrucción o reutilización subsiguiente.

Ejemplo 11a. Formulación desengrasante

Se mezclan los ingredientes siguientes proporciones que se indican:

Componente	Partes en peso
Precursor del agente tensioactivo del Ejemplo 1	10
Berol 266 (Akzo Nobel)	0-0,05
Ampholac YJH40 (Akzo Nobel)	6
NaOH	2
Na ₃ NTA o tripolifosfato (agente complejante)	1
Metasilicato de Na · (H ₂ O) ₅	1
Agua desionizada	70

- 10 Las sales se disuelven en el agua y se añaden Ampholac y Berol 266. Se añade un precursor del agente tensioactivo con agitación enérgica, y se mantiene la agitación durante aproximadamente 3 horas a una temperatura dada. Cualesquiera diferencias en formación de espuma/turbidez/precursor no emulsionado remanente se monitorizan y se anotan, a fin de seguir la activación (saponificación) del precursor.

- 15 En un momento deseado, se toma una muestra de la mixtura anterior, y se determina la cantidad de aguarrás mineral que puede disolverse o emulsionarse en la mixtura sin separación aparente. Si se obtiene y se desea una emulsión, se utiliza cizallamiento enérgico durante el emulsionamiento, utilizando v.g. un mezclador Ultraturax. La cantidad de aguarrás mineral que puede disolverse/emulsionarse puede depender de la composición química del aguarrás mineral, y del grado de activación/saponificación del precursor en el momento y a la temperatura dados.
- 20 Cuando puede disolverse o emulsionarse una cantidad adecuada de aguarrás mineral en la mixtura sin separación aparente, se añade aguarrás mineral a la mixtura líquida remanente en una cantidad de hasta 80% del nivel máximo determinado.

- La formulación obtenida puede ser útil como formulación desengrasante, v.g. para aplicaciones de lavado de coches o en desengrasado industrial. Su ventaja, en comparación con las formulaciones desengrasantes convencionales, será que el agente tensioactivo principal contenido en la formulación se degradará a lo largo del tiempo, v.g. en el tanque de agua recirculante en una instalación de lavado de coches, con lo que se facilita la separación de aceite (en este caso aguarrás mineral) de tales tanques. La separación puede acelerarse, v.g. por aumento de la temperatura del tanque o por incorporación de aditivos que aceleran la descomposición del agente tensioactivo.
- 25

Ejemplo 11b. Formulación desengrasante

- 30 Se añaden 10 partes (en peso) de precursor del agente tensioactivo preparado como en el Ejemplo 1 a 58 partes de solución etanólica 0,5 M de KOH (99,7% en volumen de etanol y KOH), a fin de activar el precursor del agente tensioactivo. La activación del precursor del agente tensioactivo se deja transcurrir durante 4 horas, y el producto obtenido se vierte luego en un vaso de precipitados abierto permitiendo que el etanol se evapore a la temperatura ambiente, utilizando opcionalmente soplado suave con aire seco por encima de la muestra para acelerar la evaporación. Cuando ya no puede evaporarse más etanol, el residuo de agente tensioactivo activado obtenido se mezcla con lo siguiente:
- 35

Componente	Partes en peso
Berol 266 (Akzo Nobel)	0-0,05
Ampholac YJH40 (Akzo Nobel)	6
NaOH	2
Na ₃ NTA o tripolifosfato (agente complejante)	1
Metasilicato de Na (H ₂ O) ₅	1
Agua desionizada	70

Se toma una muestra de la mixtura anterior, y se determina la cantidad de aguarrás mineral que puede disolverse o emulsionarse en la mixtura sin separación aparente. Si se obtiene y se desea una emulsión, se utiliza agitación por cizallamiento enérgico durante el emulsionamiento, v.g. utilizando un mezclador Ultraturrax. La cantidad de aguarrás mineral que puede disolverse/emulsionarse puede depender de la composición química del aguarrás mineral, y del grado de activación/saponificación del precursor en el momento y a la temperatura dados. Cuando puede disolverse o emulsionarse una cantidad adecuada de aguarrás mineral en la mixtura sin separación aparente, se añade aguarrás mineral a la mixtura líquida remanente en una cantidad de hasta 80% del nivel máximo determinado.

Análogamente a la formulación del Ejemplo 11a, la formulación obtenida es útil como formulación desengrasante, v.g., para aplicaciones de lavado de coches o en desengrasado industrial. Las ventajas de esta formulación son similares a las descritas en el Ejemplo 11a.

Ejemplo 12. Solución limpiadora y desengrasante

Se mezclan 10 g de precursor del agente tensioactivo obtenido como en el Ejemplo 1 con 70 g de KOH 0,5 M disuelto en etanol. La mixtura se deja en reposo con agitación continua durante 1 hora. La mixtura resultante es un concentrado de un agente tensioactivo termolábil de la presente invención en etanol. El concentrado obtenido puede diluirse a cualquier concentración deseada y utilizarse como una solución jabonosa para limpieza y desengrasado. Para limpieza y desengrasado domésticos, la solución anterior se diluye preferentemente 10-100 veces con agua, dependiendo del grado de contaminación de las superficies a limpiar. Se utiliza una concentración mayor de agente tensioactivo para superficies más fuertemente contaminadas. La solución obtenida actuará como un agente limpiador, y subsiguientemente se degradará en 2-pentadecanona y CO₂/HCO₃⁻/CO₃²⁻ (dependiendo del pH). Esta descomposición ocurrirá en mayor proporción después de la evacuación de la solución limpiadora al sistema de alcantarillado (considerando el uso doméstico) y la 2-pentadecanona así formada es un agente saborizante comestible existente naturalmente, que será esencialmente inocuo para el medio ambiente.

En operaciones de desengrasado industriales, en las cuales los detergentes terminan en un gran tanque junto con el agua de enjuagado, la formación de emulsiones estables de aceite en agua no deseadas es a menudo un problema. Las gotitas de aceite en tales emulsiones se forman a partir de grasa que se ha separado ya en la operación de desengrasado, y las emulsiones así formadas se estabilizan por agentes tensioactivos presentes en el detergente. La utilización, como en este ejemplo, de la clase termolábil de agentes tensioactivos de esta invención en el detergente permite al usuario o bien i) inducir la rotura de tales emulsiones por calentamiento periódico del líquido en el tanque grande o ii) realizar una rotura continua de la emulsión por ajuste del tiempo de residencia en el tanque y la temperatura del tanque de tal manera que las emulsiones indeseables se rompan continuamente. El aceite separado formará una capa encima del agua de enjuagado, y será por tanto fácilmente eliminable por desespumado o bombeo local en la parte superior del tanque. El producto de descomposición 2-pentadecanona que se formará en este ejemplo puede acumularse también en la capa de aceite superior, y puede retirarse luego convenientemente y someterse a pasadas para destrucción junto con el aceite.

Ejemplo 13a. Composición de limpieza alcalina

La preparación preparada en este ejemplo puede ser adecuada para uso por ejemplo en aplicaciones de lavado mecánico de vajillas. Se mezclan los ingredientes siguientes en las proporciones indicadas:

Componente	Partes en peso
Precursor del agente tensioactivo del Ejemplo 1	50
NaOH	50
Berol 266 (Akzo Nobel)	0-1
Metasilicato de Na·(H ₂ O) ₅	20
Na ₃ NTA	80

Componente	Partes en peso
Agua desionizada	850

Se disuelven en el agua destilada NaOH, Berol 266 (en caso necesario, véase más adelante), metasilicato de sodio y Na₃NTA. Inmediatamente antes de su utilización, el precursor del agente tensioactivo se emulsiona en la solución anterior utilizando cizallamiento enérgico (v.g. un mezclador Ultraturrax). En aplicaciones en las cuales el fluido limpiador se recircula continuamente y se expone a cizallamiento alto y/o flujo turbulento, v.g. por pulverización a presión elevada etc, pueden no ser necesarios el emulsionante auxiliar Berol 266 y/o el tratamiento Ultraturrax, y en este caso pueden eliminarse de la formulación.

Por selección de la temperatura del proceso de lavado de vajillas, la duración del programa de lavado y la cantidad del detergente (preparado como se ha descrito anteriormente) introducida en el lavavajillas, la activación del precursor del agente tensioactivo podría obtenerse *in situ* en el lavavajillas durante la parte inicial del programa de lavado. La degradación del agente tensioactivo se iniciará inmediatamente tan pronto como ha ocurrido la activación, ya durante el proceso de lavado, y continuará a un ritmo más lento en el sistema de alcantarillado después que el líquido limpiador ha abandonado el lavavajillas. El agente tensioactivo se descompondrá finalmente en el ambiente a 2-pentadecanona y CO₂/HCO₃⁻/CO₃²⁻ dependiendo del pH. La 2-pentadecanona pertenece a la denominada clase estructural II de agentes saborizantes, y se ha demostrado que la toxicidad aguda de este tipo de compuestos es extremadamente baja (véase v.g. WHO Food Additives Series 42:235-65 (1999); Tani et al., Toxicology Letters 30:13-17 (1986)).

Ejemplo 13b. Descomposición del limpiador alcalino

La formulación preparada en este ejemplo es adecuada también para uso por ejemplo en aplicaciones de lavado mecánico de vajillas. Se añaden 50 partes (en peso) de precursor del agente tensioactivo preparado como en el Ejemplo 1 a 290 partes de solución etanólica 0,5 M de KOH (99,7% vol de etanol y KOH), con objeto de activar el precursor del agente tensioactivo. La activación del precursor del agente tensioactivo se deja transcurrir durante 4 horas, y el producto obtenido se vierte luego en un vaso de precipitados abierto permitiendo que el etanol se evapore a la temperatura ambiente, utilizando opcionalmente soplado suave con aire seco por encima de la muestra para acelerar la evaporación.

Se mezclan los ingredientes siguientes en las proporciones que se indican:

Componente	Partes en peso
NaOH	50
Metasilicato de Na·(H ₂ O) ₅	20
Na ₃ NTA	80
Agua desionizada	850

Se disuelven NaOH, metasilicato de sodio y Na₃NTA en el agua destilada. Inmediatamente antes de su utilización, se añade el agente tensioactivo a la solución anterior.

El uso de la composición resultante como detergente para lavado de vajillas y los resultados y ventajas subsiguientes son como se describe en el Ejemplo 13a.

Ejemplo 14. Composición detergente

Un detergente para lavado de ropa en el cual el jabón convencional se reemplaza por un agente tensioactivo termolábil de acuerdo con la invención se prepara como sigue:

6 partes (en peso) de precursor del agente tensioactivo preparado como en el Ejemplo 1 se añaden a 35 partes de solución etanólica 0,5 M de KOH (99,7% de etanol y KOH), a fin de activar el precursor del agente tensioactivo. La activación del precursor del agente tensioactivo se deja transcurrir durante 4 horas, y el producto obtenido se vierte luego en un vaso de precipitados abierto dejando que el etanol se evapore a la temperatura ambiente, utilizando opcionalmente soplado suave con aire seco por encima de la muestra para acelerar la evaporación. Cuando ya no puede evaporarse más etanol, el residuo de agente tensioactivo activado obtenido se mezcla con lo siguiente:

Componente	Función	Partes en peso
Berol OX 91-8 (Akzo Nobel)	Agente tensioactivo no iónico (C9-11 + 8EO)	4

Componente	Función	Partes en peso
Berol 537 (Akzo Nobel)	Agente tensioactivo no iónico (C11 + 7EO)	4
Hostapur SAS (Clariant)	Agente tensioactivo aniónico (parafinsulfonato)	8
Tripolifosfato de Na	Agente complejante	20
Sulfato de Na	Carga	15
Carbonato de Na	Mejorador/Carga	25
Perborato de Na	Aditivo blanqueante	15
Silicato de Na	Inhibidor de corrosión, agente anti-redeposición	5
CMC (carboximetil-celulosa)	Agente anti-redeposición	1
EDTA	Agente complejante	1

El detergente tiene que utilizarse poco después de su preparación a fin de evitar una descomposición prematura del agente tensioactivo termolábil.

Ejemplo 15. Formulación de protección agroquímica de las cosechas

- 5 La formulación preparada en este ejemplo puede ser adecuada para uso en situaciones agrícolas, para la aplicación de una cierta sustancia beneficiosa (la sustancia activa) a las cosechas en el campo. Las sustancias activas adecuadas son pesticidas, agentes de control de las malezas y otros compuestos con efecto beneficioso sobre las cosechas. En este ejemplo específico, la sustancia activa es éster 2-etilhexílico del ácido (2,4-diclorofenoxi)acético. El ácido (2,4-diclorofenoxi)acético es un herbicida agrícola bien conocido, designado comúnmente 2,4-D (véase, v.g., Wilson RD et al., Env. Tox. Chem. 16 (6): 1939-1946 (1997)). El éster 2-etilhexílico de 2,4-D es líquido a la temperatura ambiente. Se mezclan los ingredientes siguientes en las proporciones que se indican:

Componente	Partes en peso
2,4-D, 2-etilhexil-éster	35
Agua desionizada	35
Propilenglicol	3
Agente tensioactivo activado del Ejemplo 2a ¹	20
¹ Solución etanólica como la preparada en la primera frase del Ejemplo 2a	

- 15 En el caso de utilizar una sustancia activa sólida, la sustancia activa se disuelve primeramente en un disolvente adecuado para alcanzar la concentración máxima posible en el intervalo de 1-35 partes en peso. En el caso de que se utilice una sustancia activa líquida, como en el caso presente, la misma puede utilizarse directamente en forma pura.

Se mezclan agua desionizada, propilenglicol y agente tensioactivo activado en un vaso de precipitados separado. A continuación, se añade lentamente a la solución acuosa la solución de sustancia activa sólida, o la sustancia activa líquida pura bajo cizallamiento enérgico, utilizando v.g. un mezclador Ultraturax.

- 20 La emulsión resultante concentrada puede guardarse a la temperatura del frigorífico. Antes de su utilización, el concentrado debe homogeneizarse y diluirse luego con agua hasta una concentración deseada (v.g. dilución 1:100). La emulsión diluida resultante es útil para protección de las cosechas. El agente tensioactivo se descompondrá en el medio ambiente para dar 2-pentadecanona y $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ inocuos, dependiendo del pH.

Ejemplo 16. Emulsión alquídica para formulación de pinturas

- 25 Se prepara como sigue una emulsión alquídica para uso en formulaciones de pinturas:

- Se añaden 6 partes (en peso) de precursor del agente tensioactivo preparado como en el Ejemplo 1 a 35 partes de solución etanólica 0,5 M de KOH (99,7% vol de etanol y KOH), a fin de activar el precursor del agente tensioactivo. La activación del precursor del agente tensioactivo se deja transcurrir durante 4 h, y el producto obtenido se vierte luego en un vaso de precipitados abierto que permite que el etanol se evapore a la temperatura ambiente, utilizando opcionalmente soplado suave con aire seco por encima de la muestra para acelerar la evaporación. Cuando ya no puede evaporarse más etanol, se añade exactamente tanta agua desionizada como sea necesaria para disolver por completo el agente tensioactivo.

Opcionalmente, puede prepararse una solución correspondiente de un agente tensioactivo más hidrófobo, v.g., que tenga un grupo hidrófobo algo más largo (v.g. el compuesto 14 ó 18 en la Tabla 1 anterior).

5 Se pesan 50 partes de resina alquídica (v.g. Uralac AD97 de DSM Coating Resins) en un recipiente separado, y se calientan a una temperatura adecuada en la que la resina tiene una viscosidad suficientemente baja para emulsiónamiento eficiente. Si se utiliza Uralac AD97, una temperatura adecuada es 40°C.

La solución de agente tensioactivo concentrada preparada anteriormente se calienta a la temperatura de la resina, y la resina se mezcla concienzudamente con la solución de agente tensioactivo. En el caso de una resina ácida, se añade una pequeña cantidad de una solución acuosa de KOH o NaOH para neutralizar el ácido.

10 Se añade muy lentamente agua desionizada durante la homogeneización enérgica constante. La adición de agua desionizada se continúa hasta que el contenido total de agua de la emulsión (con inclusión del agua añadida anteriormente en la solución de agente tensioactivo y en cualquier neutralización) es 45 partes en peso. Si se observa un máximo en la viscosidad, la adición ulterior de agua puede realizarse más rápidamente. La emulsión se deja enfriar a la temperatura ambiente bajo homogeneización moderada. Después de ello, la pintura debe formularse y utilizarse inmediatamente, a fin de evitar una descomposición prematura del agente tensioactivo.

15 Ejemplo 17. Tinta para impresión flexográfica

20 Se añaden 20 partes (en peso) de precursor del agente tensioactivo preparado como en el Ejemplo 1 a 116 partes de solución etanólica 0,5 M de KOH (99,7% en volumen de etanol y KOH), a fin de activar el precursor del agente tensioactivo. Se deja transcurrir la activación del precursor del agente tensioactivo durante 4 h, y el producto obtenido se vierte luego en un vaso de precipitados abierto, permitiendo que el etanol se evapore a la temperatura ambiente, utilizando opcionalmente soplado suave con aire seco por encima de la muestra para acelerar la evaporación. Cuando ya no puede evaporarse más etanol, el residuo del agente tensioactivo activado obtenido se mezcla con lo siguiente:

Componente	Partes en peso
Joncryl 8055 (Johnson Resins)	600
Flexiverse Black 7 (LFD-4343, Basado en MEA, SUN Chemical)	300
Agua	70
Surfonyl DF70 (Air Products)	10

25 Joncryl 8055 es una resina aglomerante, Flexiverse Black 7 es una pasta de pigmento negra, y Surfynol DF70 es un agente antiespumante.

Los componentes se mezclan hasta que se obtiene un producto homogéneo, y se diluyen con agua para obtener la viscosidad deseada. La tinta obtenida se utiliza inmediatamente después de su preparación para evitar una descomposición prematura del agente tensioactivo.

Ejemplo 18. Formulación de recubrimiento

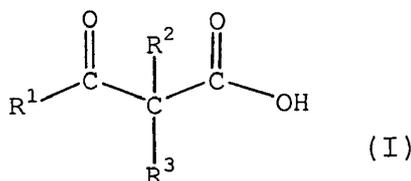
30 Se prepara una formulación de recubrimiento adecuada para recubrimiento de papel y/o cartón, utilizando v.g. el denominado recubrimiento de cortina, como sigue:

Componente	Función	Partes en peso
Hydrocarb 60 (Omayá)	Pigmento de carbonato de calcio	80 (peso seco)
Supragloss 95 (Imerys)	Pigmento de caolín	20 (peso seco)
DL 935 (Dow Chemical)	Aglomerante de látex estireno/butadieno	14 (peso seco)
Sterocoll HT (BASF)	Co-aglomerante sintético (emulsión alcalina hinchable)	0.05 (peso seco)
Agente tensioactivo activado del Ejemplo 2a ¹	Agente tensioactivo	1
¹ Solución etanólica como la preparada en la primera frase del Ejemplo 2a		

35 Se mezclan concienzudamente los ingredientes anteriores y la mixtura obtenida se diluye a un contenido global de sólidos deseado, v.g. 65%. La formulación de recubrimiento obtenida puede utilizarse para recubrimiento de papel/cartón.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un compuesto que tiene un resto hidrófobo unido a un resto hidrófilo, en donde el resto hidrófilo comprende un grupo β -cetoácido y el resto hidrófobo está unido por un enlace de un carbono o un oxígeno del resto hidrófobo a un carbono del grupo β -cetoácido, con la condición de que el carbono β del grupo β -cetoácido no forma parte de un grupo carboxilo o éster, o una sal del mismo, como agente tensioactivo.
2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el resto hidrófobo se une por un enlace de un carbono del resto hidrófobo a un carbono del grupo β -cetoácido.
3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el resto hidrófobo está unido al carbono α del grupo β -cetoácido.
4. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el resto hidrófobo está unido al carbono β del grupo β -cetoácido.
5. Utilización de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el resto hidrófilo es un grupo de ácido acetoacético.
6. Utilización como agente tensioactivo de un compuesto que tiene la fórmula general I



- 15 en donde al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 es un resto hidrófobo, seleccionándose R^2 y/o R^3 como resto/restos hidrófobos independientemente de $-\text{C}-\text{R}^4$ y $-\text{O}-\text{R}^4$, siendo R^1 como resto hidrófobo $-\text{C}-\text{R}^4$, en donde R^9 es cualquier grupo hidrófobo; con la salvedad de que R^1 no es $-\text{O}-\text{R}^5$, en donde R^5 es cualquier sustituyente; o de una sal de dicho compuesto.
- 20 7. Utilización de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el resto hidrófobo es $-\text{C}-\text{R}^4$, siendo R^4 cualquier grupo hidrófobo.
8. Utilización de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, en donde al menos uno de R^2 y R^3 es un resto hidrófobo.
9. Utilización de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, en donde R^1 es un resto hidrófobo.
- 25 10. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un resto hidrófobo se selecciona independientemente de un grupo alifático de cadena lineal, cadena ramificada o cíclico, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido; un grupo aromático opcionalmente sustituido; un grupo polioxialquileo hidrófobo opcionalmente sustituido; un grupo perfluoroalquilo opcionalmente sustituido; un grupo polisiloxano opcionalmente sustituido; un derivado de lignina o colofonia; y cualquier combinación de los mismos.
- 30 11. Utilización de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el al menos un resto hidrófobo se selecciona independientemente de un grupo alifático de cadena lineal, cadena ramificada o cíclico, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido; un grupo aromático opcionalmente sustituido; o una combinación de los mismos.
12. Utilización de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el al menos un resto hidrófobo es independientemente un alquilo C_1-C_{30} de cadena lineal o cadena ramificada, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido.
- 35 13. Utilización de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el al menos un resto hidrófobo es independientemente un alquilo C_8-C_{22} de cadena lineal o cadena ramificada, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido.
14. Utilización de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el al menos un resto hidrófobo es dodecilo.
- 40 15. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente tensioactivo es un agente tensioactivo aniónico.
16. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente tensioactivo es un agente dispersante.
17. a dispersión que comprende partículas sólidas, gotitas líquidas o burbujas de gas dispersadas, como una fase interna, en un fluido, como una fase externa, por medio de un agente tensioactivo, como un agente dispersante,

en donde dicho agente tensioactivo es un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16.

18. a dispersión de acuerdo con la reivindicación 17, que es un aerosol, un coloide, una emulsión, una espuma, un gel, un sol o una suspensión.

5 19. método para romper una dispersión que comprende partículas sólidas, gotitas líquidas o burbujas de gas dispersadas, como fase interna, en un fluido, como fase externa, por medio de un agente tensioactivo como agente de dispersión, en donde dicho agente tensioactivo es un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, comprendiendo dicho método los pasos de:

10 a) proporcionar dicha dispersión a una temperatura en la que la misma es sustancialmente estable; y
b) ajustar la temperatura de dicha dispersión, a fin de alcanzar una velocidad de descomposición deseada del agente tensioactivo.

20. método de acuerdo con la reivindicación 19, en donde el paso a) se realiza a una temperatura comprendida en el intervalo que va desde aproximadamente 0 a aproximadamente 40°C, con preferencia desde aproximadamente 10 a aproximadamente 30°C.

15 21. método de acuerdo con la reivindicación 19 ó 20, en donde el paso b) se realiza por aumento de la temperatura hasta un intervalo comprendido entre aproximadamente 40 y aproximadamente 100°C, con preferencia desde aproximadamente 60 a aproximadamente 95°C.

22. método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19-21, en el cual el paso a) se realiza como sigue:

20 i) proporcionando un precursor del agente tensioactivo, en donde el precursor del agente tensioactivo es un éster o amida de un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16;
ii) activando dicho precursor del agente tensioactivo para dar un agente tensioactivo, en donde el agente tensioactivo es un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16; y
iii) dispersando una mixtura de dicha fase interna, dicha fase externa y dicho agente tensioactivo.

25 23. método de acuerdo con la reivindicación 22, en donde en el paso i) el precursor del agente tensioactivo es un éster de un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16.

24. método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19-21, en el cual el paso a) se realiza como sigue:

30 i) proporcionando una mixtura de dicha fase interna, dicha fase externa y un precursor del agente tensioactivo, en donde el precursor del agente tensioactivo es un éster de un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16;
ii) activando dicho precursor del agente tensioactivo para dar un agente tensioactivo, en donde el agente tensioactivo es un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16; y
iii) dispersando dicha mixtura.

35 25. método de acuerdo con la reivindicación 24, en donde en el paso i) el precursor del agente tensioactivo es un éster de un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16.

26. método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22-25, en donde dicho precursor del agente tensioactivo se activa por saponificación o hidrólisis.

40 27. a microemulsión que comprende, como agente tensioactivo, un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16.

28. método para romper una microemulsión de acuerdo con la reivindicación 27, comprendiendo dicho método los pasos de

45 a) proporcionar dicha microemulsión a una temperatura a la cual la misma es sustancialmente estable; y
b) ajustar la temperatura de dicha microemulsión, a fin de alcanzar una velocidad de descomposición deseada del agente tensioactivo.

29. método de acuerdo con la reivindicación 28, en donde el paso a) se realiza a una temperatura comprendida en el intervalo que va desde aproximadamente 0 a aproximadamente 40°C, con preferencia desde aproximadamente 10 a aproximadamente 30°C.

50 30. método de acuerdo con la reivindicación 28 ó 29, en donde el paso b) se realiza por elevación de la temperatura hasta un intervalo que va desde aproximadamente 40 a aproximadamente 100°C, con preferencia desde aproximadamente 60 a aproximadamente 95°C.

31. Utilización de un éster de un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16 como precursor del agente tensioactivo.
- 5 32. Utilización de acuerdo con la reivindicación 31, en donde el éster se selecciona del grupo constituido por un alquiléster C₁-C₆ lineal o ramificado; un benciléster; un éster β,β,β-tricloroetílico; y un monoglicérido (éster de glicerol).
33. Utilización de una amida de un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16 como precursor del agente tensioactivo.
- 10 34. Método para reducir la tensión superficial entre un líquido y otra fase, que comprende añadir a dicho líquido, como agente tensioactivo, un compuesto que tiene un resto hidrófobo unido a un resto hidrófilo, en donde el resto hidrófilo comprende un grupo β-cetoácido y el resto hidrófobo está unido por un enlace de un carbono o un oxígeno del resto hidrófobo a un carbono del grupo β-cetoácido, con la condición de que el carbono β del grupo β-cetoácido no forma parte de un grupo carboxilo o éster, o una sal de los mismos.
35. método de acuerdo con la reivindicación 34, en el cual dicho agente tensioactivo es como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 2-16.
- 15 36. Utilización de un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16 como agente tensioactivo en una composición de lubricación.
37. Utilización de un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16 como agente tensioactivo en una composición desengrasante.
- 20 38. Utilización de un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16 como agente tensioactivo en una solución limpiadora.
39. Utilización de un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-16 como agente tensioactivo en una composición detergente alcalina.
40. Utilización de un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16 como agente tensioactivo en una composición detergente para lavado de ropa.
- 25 41. Utilización de un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16 como agente tensioactivo en una emulsión de una sustancia activa destinada a ser aplicada a cosechas agrícolas.
42. Utilización de un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16 como agente tensioactivo en una emulsión alquídica para formulaciones de pinturas.
- 30 43. Utilización de un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16 como agente tensioactivo en una composición de tinta.
44. Utilización de un compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16 como agente tensioactivo en una composición de recubrimiento.