

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 148**

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: **10192759 .8**

96 Fecha de presentación: **09.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2308881**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2011**

54 Título: **Derivados de isosorburo**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

05.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

05.12.2012

73 Titular/es:

COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

RATHS, HANS-CHRISTIAN;
BREFFA, CATHERINE y
LÖHL, THORSTEN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 392 148 T3

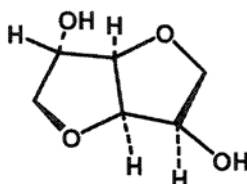
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

DESCRIPCION

Derivados de isosorburo

La presente solicitud se refiere a derivados de isosorburo, en particular éteres de isosorburo, y concretamente a los derivados hidroxiléter de los mismos, así como a métodos para la preparación de estos derivados.

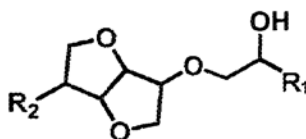
- 5 El isosorburo (o 1,4:3,6-dianhidrosorbitol, véase fórmula a continuación) es el anhídrido de sorbitol:



- 10 Tras el calentamiento de sorbitol, por ejemplo, con ácido sulfúrico o clorhídrico concentrado, se eliminan dos moléculas de agua con la formación de isosorburo. Hasta el presente, estos compuestos son conocidos también generalmente como dianhidroexitoles (incluyendo además de isosorburo también los isómeros isomanuro e isoiduro). Además del isosorburo, son bien conocidos ciertos derivados de isosorburo, inter alia, mono- y diésteres, y éteres, en particular mono- y dimetiléteres de isosorburo. Se sabe que dichos éteres tienen buenas propiedades disolventes para composiciones farmacéuticas y cosméticas. La EP 186 276 A2 describe alquil(C1-C4)diéteres de isosorburo útiles en preparados para higiene oral. El documento describe ambos éteres, tanto simétricos como asimétricos. En EP 315 334 A2 se describe un procedimiento para la preparación de tales éteres, empleando carbonatos de dialquilo y un catalizador básico para eterificar el isosorburo. Chatti et al. indicaron que Recent Res. Devel. Organic Chem., 7(2003): 13-20 ISBN: 81-7895-093-6, un método para preparar varios dialquiléteres de isosorburo empleando irradiación de microondas. Los éteres de isosorburo son también conocidos como adecuados en aplicaciones de higiene personal, como se describe en EP 1 21 6 685 A2.

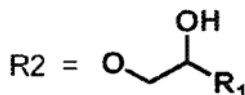
- 20 Dado que el isosorburo se deriva de fuentes naturales, aplicable por doble deshidratación de almidón, constituye una base interesante para obtener nuevos compuestos basados en recursos renovables. En este campo, existe una constante investigación para encontrar nuevos derivados con nuevas propiedades para adaptarse a las necesidades de ciertos campos de aplicación.

La presente solicitud se refiere, en una primera modalidad, a un derivado de isosorburo, de acuerdo con la fórmula general



25

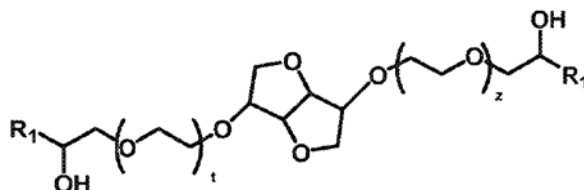
R2 = OH o



30

R₁ representa aquí una mitad con 6 a 16 átomos de carbono, en donde la cadena puede estar saturada o insaturada, pero con preferencia está saturada y con suma preferencia también es lineal. Sumamente preferido es el compuesto de acuerdo con la fórmula anterior, en donde R₂ = O-CH₂-CHR₁-OH.

Un segundo derivado preferido es:



De nuevo, R_1 significa una mitad con 6 a 18, pero preferentemente 6 a 16 átomos de carbono. La suma de los índices z y t está comprendida entre 2 y 50 y con preferencia se elige entre los números 4, 10, 25 o 40. Los números de los índices z y t pueden ser números pares o impares. Los compuestos simétricos pueden ser ventajosos.

- 5 La preparación de los compuestos de acuerdo con la fórmula anterior puede llevarse a cabo por procedimientos de alcoxilación conocidos. De este modo, para obtener los isosorburos alcoxilados pueden aplicarse métodos conocidos. Por ejemplo, el isosorburo se puede hacer reaccionar con un alcóxido gaseoso (óxido de etileno o propileno o mezclas de los mismos) en presencia de catalizadores básicos o ácidos bajo presión elevada (100-500 kPa) y preferentemente a temperaturas elevadas, por ejemplo de 120 a 220° C. Ciertos derivados de isosorburos alcoxilados, distintos de los aquí reivindicados son descritos por S. Ropuszyn' ski y J. Perka en Wiadomo' sci Chemiczne (1969), Zeszyt 5 (263), páginas 297-318.

- 15 Para obtener los derivados hidroxiléter es sumamente preferible hacer reaccionar el isosorburo con un compuesto epóxido, seleccionado entre óxido de etileno, óxido de propileno o 1,2-alcóxidos, de acuerdo con la fórmula general $H_2COCH-R_1$, en 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 del orden de 1 a 10 bares. La reacción conduce a una apertura del anillo del 1,2-alcóxido para formar en primer lugar un derivado hidroxiléter. Es posible llevar a cabo la secuencia de reacción dos veces, lo que significa que primero tiene lugar una etapa de etoxilación y luego una reacción de un alcóxido de cadena larga, empleando preferentemente 1,2-dodecil- o 1,2-decenóxido. Dado que la reacción es una reacción de polimerización, la relación molar de isosorburo/1,2-alcóxido no debe ser de 1/1, sino que puede diferir de acuerdo con la definición anterior de x . Catalizadores útiles son, por ejemplo, hidróxido sódico o potásico o metilatos de sodio o potasio, los cuales se aplican a temperaturas de 100 a 220° C, especialmente entre 160 y 200° C.

- 25 Los compuestos de acuerdo con la fórmula (I) muestran puntos de turbidez a temperaturas que van desde <0° C hasta 60° C (1% en agua), de acuerdo con la cantidad de grupos alcóxido en la molécula (cuanto más alcóxidos mayor será el punto de turbidez). Los derivados de isosorburo de acuerdo con la invención también muestran un bajo comportamiento de espumado.

- 30 Otra modalidad de la invención se refiere al uso de los compuestos de acuerdo con la fórmula anterior en la preparación de detergentes y productos de limpieza. Los derivados de isosorburo pueden estar presentes en cantidades de 0,1 hasta 80% en peso, dependiendo de la formulación particular. Los derivados de isosorburo son particularmente útiles en aplicaciones para el hogar, tal como todo tipo de productos de limpieza (cocina, baño, superficie dura, automóvil o productos de limpieza de coches) así como en composiciones para el lavado de vajillas (lavado de vajillas a mano y automático).

El derivado de isosorburo puede ser formulado con otros surfactantes, tales como surfactantes aniónicos, no iónicos, anfóteros y/o catiónicos.

- 35 Los derivados de isosorburo de acuerdo con la presente invención son particularmente adecuados para ser incluidos en detergentes y productos de limpieza, incluyendo detergentes líquidos y sólidos, y preferentemente para productos de limpieza de superficies duras, tales como productos de limpieza para cocina y baño, productos de limpieza de múltiples usos, lavado de coches o detergentes para el lavado de platos (para detergentes para el lavado a mano y también para el lavado automático de platos) y para limpieza industrial e institucional. El uso de derivados de isosorburo de acuerdo con la presente invención se prefiere particularmente en aplicaciones en donde son ventajosas las buenas propiedades de bajo espumado o desespumado de estos compuestos. Ejemplos son detergentes para lavavajillas automáticos, productos de limpieza pulverizables, productos de limpieza en recipientes, productos de limpieza para el automóvil y locomotoras, productos de limpieza a elevada presión, productos de limpieza de depósitos y otros.

Ejemplos

Preparación de los derivados de isosorburo

I. Se hace reaccionar 1 mol de isosorburo (146 g) con 1 o 3 moles (156 o 312 g) de 1,2-decenóxido con cantidades catalíticas de KOH (0,025 moles, 1,4 g) a temperaturas de 160 a 180° C bajo una atmósfera de nitrógeno. Una vez terminada la reacción, lo cual puede ser detectado por valoración del epóxido de acuerdo con Jay (para más detalles del método véase: Jay et al., Anal chem. Volumen 36, 1964, páginas 667.), el producto se enfría y se neutraliza añadiendo cantidades adecuadas de ácido láctico. El valor epóxido deberá reducirse a por lo menos 1/10 o 1/20 del valor de partida con el fin de obtener un rendimiento de la reacción que sea al menos de 90% o 95%.

II. Se hace reaccionar 1 mol de isosorburo (146 g) 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 a presión a una presión máxima de 5 bares. Una vez terminada la reacción, se añaden 2 moles de dodecenóxido (386 g) y la reacción se completa a 180-200° C, lo cual puede ser detectado por valoración de epóxido de acuerdo con Jay. El producto se enfría y se neutraliza por adición de cantidades adecuadas de ácido láctico. El valor epóxido deberá reducirse a por lo menos 1/10 o 1/20 del valor de partida con el fin de obtener un rendimiento de la reacción que sea de al menos 90% o 95%.

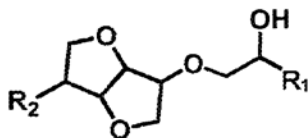
Ensayos del comportamiento de los derivados de isosorburo

El comportamiento de limpieza de dos candidatos seleccionados de acuerdo con el ejemplo II (con 4 y 10 moles de óxido de etileno respectivamente) fue ensayado a 25° C en un ensayo Gardner modificado sobre PVC con suciedad estándar (suciedad IPP para aplicaciones diluidas; 1% de materia activa).

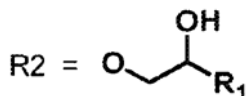
Ensayo del efecto de limpieza (Ensayo Gardner): el preparado de limpieza se aplicó a una superficie de plástico ensuciada de manera artificial. La superficie de ensayo de 26 x 28 cm se recubrió uniformemente con 2 g de la suciedad artificial empleando un esparcidor para superficies y luego se cortó en siete piezas igualmente grandes que medían 26 x 4 cm. Se impregnó una esponja de plástico con 6 ml de la solución de limpieza sin diluir a ensayar y se movió mecánicamente sobre la superficie de ensayo. Después de 10 movimientos de frotado, la superficie de ensayo limpia se mantuvo bajo agua corriente y se eliminó la suciedad suelta. El efecto de limpieza, es decir, la blancura de la superficie de plástico así limpiada, se midió empleando un colorímetro fotoeléctrico Dr. B. Lange LF 90. La superficie de plástico limpia y blanca se utilizó como la referencia de blancura. Los valores de reflectancia son de 66 y 71% (para los 4 y 10 moles de producto), los cuales son comparables o mejores a los exhibidos por surfactantes de bajo espumado ya conocidos. Ejemplos de surfactantes de bajo espumado son DEHYPON® LS 45, DEHYPON® LT 104 y DEGHYPON® LS 24 (todos ellos productos de Cognis GmbH), los cuales proporcionan una reflectancia de 58%, 57,5% y 49% de acuerdo con este ensayo.

REIVINDICACIONES

1. Un derivado de isosorburo de acuerdo con la fórmula



- 5 $R_2 = OH$ o



en donde R_1 es una mitad alquilo o alquenilo saturada o insaturada, lineal o ramificada con 6 a 16 átomos de C.

- 10 2. Procedimiento para la preparación de derivados de isosorburo de acuerdo con la fórmula de la reivindicación 1, en donde se hace reaccionar isosorburo con un compuesto epóxido seleccionado entre óxido de etileno, óxido de propileno o 1,2-alquilóxidos de acuerdo con la fórmula general $H_2COCH-R_1$ en donde R_1 tiene la misma definición que en la fórmula de la reivindicación 1, en presencia de catalizadores básicos a temperaturas de 100 a 200° C y a una presión del orden de 1 a 10 bares.
3. Uso de los derivados de isosorburo de acuerdo con la reivindicación 1 para preparar detergentes y productos de limpieza.