



ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 403 481

(51) Int. CI.:

C11D 1/00 (2006.01) C11D 1/52 (2006.01) C11D 1/835 (2006.01) C11D 3/20 (2006.01) C11D 3/37 C11D 7/26 C11D 7/50 C11D 9/22 (2006.01) C11D 9/30 (2006.01) C11D 10/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 22.04.2010 E 10004307 (4) (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 06.03.2013 EP 2380954
- (54) Título: Composiciones disolventes
- (45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 20.05.2013

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

ANDERSON, TIMOTHY y HAILU, ALEFESH

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCION

Composiciones disolventes

Campo de la invención

5

10

15

20

30

35

40

45

La presente invención está relacionada con el campo de los así llamados disolventes verdes respetuosos con el medio ambiente y se refiere a composiciones disolventes que comprenden amidas de ácidos carboxílicos con una solubilidad mejorada en agua dura.

Antecedentes de la invención

Durante los últimos años ha incrementado de forma drástica la necesidad de disolventes así llamados "verdes" respetuosas con el medio ambiente. En particular, disolventes tales como tolueno, cumeno, NMP y similares, que fueron utilizados durante décadas en numerosos campos técnicos, están esperando ser reemplazados por alternativas que exhiban propiedades al menos comparables, al tiempo que sean menos tóxicos y muestren una biodegrabilidad mejorada. Entre estos disolventes las amidas de ácidos carboxílicos, especialmente especies obtenidas a partir de ácidos grasos de origen renovable, han llegado a ser muy populares tanto por su poder de solubilización como por su comportamiento eco-toxicológico ventajoso. En particular, las amidas de ácidos grasos se emplean como disolventes en agricultura, para desengrasar superficies metálicas, como auxiliares de procesado y similares.

Sin embargo, un inconveniente principal de este grupo de disolventes está asociado con su pobre solubilidad en agua del grifo que muestra una dureza de agua de hasta 500 ppm de iones calcio y/o magnesio. Si bien dichas amidas son bastante bien solubles en agua en ausencia de iones de metales alcalinotérreos, la solubilidad disminuye de manera importante en el caso de aguas que lleguen a ser "duras". Por tanto, el problema subyacente en la presente invención ha consistido en mejorar la solubilidad en agua dura de amidas de ácidos carboxílicos por adición de ciertos emulsionantes o dispersantes, sin disminuir el poder solubilizante de dichas amidas.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a una composición disolvente que comprende

- 25 (a) amidas de ácidos carboxílicos
 - (b) ácidos grasos o sus sales y
 - (c) copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno.

Se ha observado de manera sorprendente que cantidades ya pequeñas de mezclas que comprenden ácidos grasos o jabones de ácidos grasos y polímeros no iónicos del tipo de polietilenglicol-polipropilenglicol, opcionalmente finalizados en los extremos por grupos alquilo o alquilfenol, muetran la capacidad de mejorar de manera significativa la solubilidad de amidas de ácidos carboxílicos en agua dura que muestra una concentración de iones calcio y magnesio de hasta 500 ppm. Los compuestos que comprenden dichas amidas, ácidos grasos y polímeros han resultado ser muy útiles como disolventes verdes respetuosos con el medio ambiente para diversos fines, por ejemplo para la preparación de productos agroquímicos, agentes desengrasantes, fluidos de procesado y similares. En particular, los compuestos de acuerdo con la presente invención también permiten la preparación de concentrados acuosos, por ejemplo concentrados biocidas acuosos, a base de agua del grifo de alta dureza de agua.

Amidas de ácidos carboxílicos

Las amidas de ácidos carboxílicos que representan el componente (a) de las composiciones de acuerdo con la presente invención muestran habitualmente la fórmula general (I)

 $R^1CO-NR^2R^3$ (I)

en donde R¹CO representa un radical acilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, opcionalmente hidroxisustituido que tiene de 6 a 22, con preferencia de 8 a 12 átomos de carbono, R² representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y R³ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. En una primera modalidad preferida, la presente invención se refiere a dialquilamidas de ácidos carboxílicos y más particularmente a dimetilamidas, dibutilamidas, dioctilamidas o di-2-etilhexilamidas. Han resultado ser bastante útiles las dialquilamidas seleccionadas del siguiente grupo - tomadas por sí solas o en combinación:

dimetilamida de ácido cáprico, dibutilamida de ácido cáprico, dioctilamida de ácido cáprico, di-2-etilhexilamida de ácido cáprico, dimetilamida de ácido caprílico, dibutilamida de ácido caprílico, dioctilamida de ácido caprílico, di-2-etilhexilamida de ácido caprílico, dimetilamida de ácido caprónico, dibutilamida de ácido caprónico, di-2-etilhexilamida de ácido caprónico, dibutilamida de ácido láurico, di-2-etilhexilamida de ácido láurico, dibutilamida de ácido láurico, di-2-etilhexilamida de ácido láurico, dibutilamida de ácido láurico, di-2-etilhexilamida de ácido láurico, di-2-etilhexilamida

Acidos grasos y sus sales

5

10

15

Los ácidos grasos o sus sales (componente b) representan el principal emulsionante que se añade a las amidas de ácidos carboxílicos con el fin de mejorar su solubilidad en agua dura. Habitualmente, los compuestos siguen la fórmula general (II),

R⁴CO-OX (II)

en donde R⁴CO representa un radical acilo lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene de 6 a 36, con preferencia de 12 a 22 átomos de carbono y X representa hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, amonio o alquilamonio. Ejemplos típicos son los ácidos grasos seleccionados del grupo consistente en ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linólico, ácido linoleico, ácido behénico, ácido erúcico y sus mezclas técnicas, por ejemplo aquella que puede obtenerse a partir de triglicéridos naturales tales como aceite de coco, aceite de palma, aceite de pepitas de palma, aceite de oliva, aceite de cártamo, aceite de girasol y similares. En otra modalidad preferida, los ácidos grasos se derivan de "tall oil" ("ácido graso de tall oil") que muestran en promedio de 12 a 18 átomos de carbono y un índice de yodo por encima de 20.

20 Polímeros de óxido de etileno-óxido de propileno

Los copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno (componente c) representan el componente co-emulsionante en la composición. Habitualmente, los polímeros siguen la fórmula general (III)

 $R^5O(EO)_x(PO)_vR^6$ (III)

en donde R⁵ y R⁶ independientemente entre sí representan hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono en la parte alquilo, EO representa una unidad de óxido de etileno, PO representa una unidad de óxido de propileno, x e y representan independientemente enteros de 10 a 100 aproximadamente, con preferencia de 20 a 80 aproximadamente y más preferentemente de 30 a 50 aproximadamente y la suma (x+y) representa enteros de 50 a 150 aproximadamente, con la condición de que las unidades EO y PO muestran en la molécula una distribución bien en forma de bloques o bien en forma aleatoria. En otra modalidad preferida de la presente invención dichos copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno siguen la fórmula general (III) en donde R⁵ representa nonilfenol, R⁶ representa hidrógeno y x e y representan enteros de 25 a 50 aproximadamente. Sumamente preferido es un compuesto que representa un aducto de 40 unidades aproximadamente de óxido de etileno y 30 unidades aproximadamente de óxido de propileno a nonilfenol.

35 Composiciones disolventes

Normalmente, una composición disolvente de acuerdo con la presente invención incluye

- (a) 90 a 95% en peso aproximadamente de dialquilamidas de ácidos carboxílicos,
- (b) 2 a 4% en peso aproximadamente de ácidos grasos o sus sales y
- (c) 1 a 3% en peso aproximadamente de copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno,
- 40 con la condición de que las cantidades totalizan 100% en peso.

Aplicación industrial

45

Como se ha explicado anteriormente, las composiciones de acuerdo con la presente invención exhiben un fuerte poder disolvente junto con una alta biodegrabilidad, un excelente respeto hacia el medio ambiente y en particular una alta tolerancia de metales alcalinotérreos que ponen en un medio acuoso. Por tanto, otro objeto de la presente invención se refiere al uso de una composición que comprende

(a) amidas de ácidos carboxílicos

(b) ácidos grasos o sus sales y

5

10

15

20

(c) copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno,

como disolventes, en particular para composiciones agrícolas (por ejemplo, concentrados biocidas acuosos), agentes desengrasantes, fluidos de procesado y similares. La presente invención también incluye un método para mejorar la solubilidad de amidas de ácidos carboxílicos en agua que comprende hasta 500 ppm de cationes de metales alcalinotérreos, por adición de 1 a 5% en peso - calculado respecto a las amidas - de una mezcla emulsionante que comprende ácidos grasos o sus sales y copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno. Con preferencia, dichas mezclas emulsionantes comprenden ácidos grasos o sus sales por un lado y copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno por otro en relaciones en peso de 50:50 a 95:5 aproximadamente, en particular de 60:40 a 90:10 aproximadamente y más particularmente de 70:30 a 80:20 aproximadamente.

Una última modalidad de la presente invención se refiere al uso de una mezcla que comprende ácidos grasos o sus sales y copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno como emulsionantes para mejorar la solubilidad o dispersabilidad de amidas de ácidos carboxílicos en agua que comprende hasta 500 ppm de cationes de metales alcalinotérreos, comprendiendo dichas mezclas los ácidos grasos o sus sales y los copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno normalmente en relaciones en peso de 50:50 a 95:5 aproximadamente, en particular de 60:40 a 90:10 aproximadamente y más particularmente de 70:30 a 80:20 aproximadamente.

Ejemplo 1, Ejemplos comparativos C1 a C5

Se prepararon composiciones disolventes a base de dimetilamida de ácido caprílico, emulsionantes y coemulsionantes y se diluyeron (5% en peso) en agua que comprende 500 ppm de iones calcio y magnesio (50:50). Las emulsiones se guardaron durante un día a 20° C y se determinó la estabilidad después de 5, 10 y 24 horas. Los resultados se recogen en la siguiente tabla 1 y tienen los siguientes significados: (+++) = emulsión limpia, (++) = ligeramente turbia, (+) = turbia, (-) = separada.

Tabla 1

Estabilidad de la emulsión de concentrados de dimet	tilamida (de ácido	caprílico	surfacta	ante	
Compuesto	1	C1	C2	C3	C4	C5
Dimetilamida de ácido caprílico	85	85	85	85	85	85
Ácido graso de tall oil	12	15	-	-	-	-
Dodecilbencenosulfonato sódico	-	-	12	-	-	-
Lauret-2 sulfato sódico	-	-	-	12	-	-
Alcohol laurílico + 2EO		-	-	-	12	-
Amina grasa de sebo + 20EO	-	-		-		12
Nonilfenol + 40EO + 30PO	3	-	3	3	3	3
Estabilidad de la emulsión						
- después de 5 h	+++	+++	++	++	+	+
- después de 10 h	+++	++	+	+	+	+
- después de 24 h	+++	+	-	-	-	-

Los ejemplos y ejemplos comparativos indican claramente que la simple adición de una mezcla de un ácido graso y un copolímero de EO/PO conduce a una emulsión limpia y estable.

Ejemplo 2, Ejemplos comparativos C6 a C10

5

Se prepararon composiciones disolventes a base de dimetilamida de ácido láctico, emulsionantes y co-emulsionantes y se diluyeron (5% en peso) en agua que comprende 500 ppm de iones calcio y magnesio (50:50). Las emulsiones se guardaron durante un día a 20° C y se determinó la estabilidad después de 5, 10 y 24 horas. Los resultados se recogen en la siguiente tabla 1 y tienen los siguientes significados: (+++) = emulsión limpia, (++) = ligeramente turbia, (+) = turbia, (-) = separada.

Tabla 2

Compuesto	2	C6	C7	C8	C9	C10
Dimetilamida de ácido láctico	85	85	85	85	85	85
Ácido graso de aceite de palma	12	-	-	-	-	-
Glicerol	-	-	15	-	-	-
Triestiril fenol	-	-	-	15	-	-
Aceite de soja + 40EO	-	-	-	-	1	-
Monoestearato de sorbitán	-	-	-	-	-	15
Nonilfenol + 30EO + 40PO	3	15	-	-		-
Estabilidad de la emulsión						
- después de 5 h	+++	-	+	+	+	+
- después de 10 h	+++	-	-	-	+	+
- después de 24 h	+++	-	-	-	-	-

Los ejemplos y ejemplos comparativos indican claramente que la simple adición de una mezcla de un ácido graso y un copolímero de EO/PO conduce a una emulsión limpia y estable.

REIVINDICACIONES

- 1. Una composición disolvente, que comprende
- (a) amidas de ácidos carboxílicos
- (b) ácidos grasos o sus sales y
- 5 (c) copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno.
 - 2. Una composición disolvente según la reivindicación 1, caracterizada porque dichas amidas de ácidos carboxílicos (componente a) siguen la fórmula general (I)

 $R^1CO-NR^2R^3$ (I)

- en donde R¹CO representa un radical acilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, opcionalmente hidroxisustituido que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, R² representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y R³ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.
 - 3. Una composición disolvente según la reivindicación 1 y/o 2, caracterizada porque dichas amidas de ácidos carboxílicos (componente a) representan dimetilamidas, dibutilamidas, dioctilamidas o di-2-etilhexilamidas.
- 4. Una composición disolvente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque dichas amidas de ácidos carboxílicos se eligen del grupo consistente en dimetilamida de ácido cáprico, dibutilamida de ácido cáprico, dioctilamida de ácido cáprico, dibutilamida de ácido caprílico, dibutilamida de ácido caprílico, dioctilamida de ácido caprílico, di-2-etilhexilamida de ácido caprílico, dimetilamida de ácido caprónico, dibutilamida de ácido caprónico, dibutilamida de ácido láurico, dibutilamida de ácido láurico, di-2-etilhexilamida de ácido láurico, dibutilamida de ácido láurico, di-2-etilhexilamida de ácido láurico, dimetilamida de ácido láctico, dibutilamida de ácido láctico, di-2-etilhexilamida de ácido láurico, dibutilamida de ácido láctico, di-2-etilhexilamida de ácido láctico la filamida de ácido
 - 5. Una composición disolvente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque dichos ácidos grasos o sus sales (componente b) siguen la fórmula general (II)

R⁴CO-OX (II)

- en donde R⁴CO representa un radical acilo lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene de 6 a 36 átomos de carbono y X representa hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, amonio o alquilamonio.
 - 6. Una composición disolvente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque dichos ácidos grasos (componente b) se eligen del grupo consistente en ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linólico, ácido linoleico, ácido behénico, ácido erúcico o sus mezclas técnicas.
- 7. Una composición disolvente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque dichos ácidos grasos (componente b) representan ácido graso de tall oil.
 - 8. Una composición disolvente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque dichos copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno siguen la fórmula general (III)

 $R^5O(EO)_x(PO)_yR^6$ (III)

- en donde R⁵ y R⁶ independientemente entre sí representan hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo alquilfenol que tiene de 1 a 18 átomos de carbono en la parte alquilo, EO representa una unidad de óxido de etileno, PO representa una unidad de óxido de propileno, x e y representan independientemente enteros de 10 a 100 y la suma (x+y) representa enteros de 50 a 150, con la condición de que las unidades EO y PO muestran en la molécula una distribución bien en forma de bloques o bien en forma aleatoria.
- Una composición disolvente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque dichos copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno siguen la fórmula general (III) en donde R⁵ representa nonilfenol, R⁶ representa hidrógeno y x e y son enteros de 25 a 50.
 - 10. Una composición disolvente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 anteriores, caracterizada porque comprende

ES 2 403 481 T3

- (a) 90 a 95% en peso de dialquilamidas de ácidos carboxílicos,
- (b) 2 a 4% en peso de ácidos grasos o sus sales y
- (c) 1 a 3% en peso de copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno,

con la condición de que las cantidades totalizan 100% en peso.

- 5 11. Uso de una composición que comprende:
 - (a) dialquilamidas de ácidos carboxílicos
 - (b) ácidos grasos o sus sales y
 - (c) copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno,

como disolventes.

- 10 12. Un método para mejorar la solubilidad de amidas de ácidos carboxílicos en agua que comprende hasta 500 ppm de cationes de metales alcalinotérreos por adición de 1 a 5% en peso calculado respecto a las amidas de una mezcla emulsionante que comprende ácidos grasos o sus sales y copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno.
- 13. Un método según la reivindicación 12, caracterizado porque dicha mezcla emulsionante comprende los ácidos grasos o sus sales y los copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno en relaciones en peso de 50:50 a 95:5.
 - 14. Uso de una mezcla que comprende ácidos grasos o sus sales y copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno como emulsionantes para mejorar la solubilidad o dispersabilidad de amidas de ácidos carboxílicos en agua que comprende hasta 500 ppm de cationes de metales alcalinotérreos.
- 15. Uso según la reivindicación 14, caracterizado porque dicha mezcla emulsionante comprende los ácidos grasos o sus sales y los copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno en relaciones en peso de 50:50 a 95:5.