

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 892**

51 Int. Cl.:

C07C 217/28 (2006.01)

C07C 217/50 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

C11D 1/00 (2006.01)

C11D 1/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2002 E 02791198 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 1441827**

54 Título: **Composición surfactante que comprende etilenglicol-trietanolamina tris(2-hidroxidecil)éter**

30 Prioridad:

05.11.2001 US 338743 P

04.10.2002 US 265004

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

29.05.2013

73 Titular/es:

COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)

HENKELSTRASSE 67

40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:

GROSS, STEPHEN, F. y

MILSTEIN, NORMAN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 404 892 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

Composición surfactante que comprende etilenglicol-trietanolamina tris(2-hidroxidecil)éter

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a surfactantes y agentes desespumantes útiles en composiciones tanto acuosas como no acuosas.

Antecedentes de la invención

Los agentes de superficie activa para el control de la espuma y los agentes mejoradores de la detergencia son ampliamente conocidos en composiciones tanto acuosas como no acuosas.

10 A partir de US 5.573.707 se conoce la reducción de la espuma en una composición acuosa de alquilpoliglicósido por adición a dicha composición de una cantidad efectiva de un co-polímero de óxido de etileno-óxido de propileno en donde el grupo alquilo del co-polímero de óxido de etileno-óxido de propileno contiene un grupo etilenpoliamino. Por la US 4.719.044 se conoce que los hidroxialquilpolietilenglicol éteres son adecuados para reprimir la espuma en preparados detergentes acuosos.

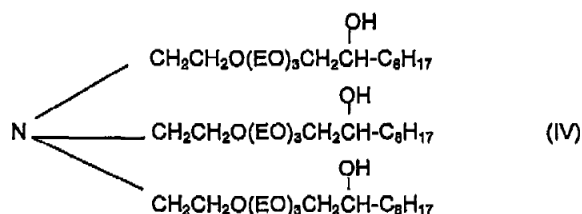
15 Sin embargo, estos agentes varían en cuanto a su efectividad y ecotoxicidad y se encuentran ahora en constante demanda agentes nuevos y más efectivos con baja ecotoxicidad.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a compuestos útiles como surfactantes y/o agentes controladores de la espuma y/o modificadores de la reología.

Una composición surfactante acuosa que comprende

20 • I) al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula general (IV)



en donde los 3 grupos etilenoxi (EO) por cadena representan un promedio de un total de 9 grupos EO, los grupos C₈H₁₇ son de cadena recta o ramificada; y

• II) al menos un alquilpoliglicósido;

25 en donde el compuesto de fórmula general (IV) es el producto de reacción de (a) trietanolamina etoxilada con un promedio de 9 moles de óxido de etileno y (b) aproximadamente 3 moles de 1-deceno epoxilado, y en donde el componente 1 está presente en la composición acuosa en una cantidad efectiva para realizar el desespumado.

Breve descripción de los dibujos

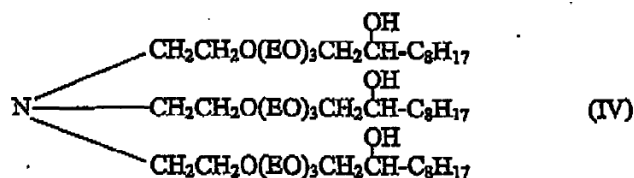
30 La figura 1 es un gráfico que muestra el comportamiento en la espuma de surfactantes, incluyendo combinaciones de los mismos, en soluciones acuosas.

La figura 2 es un gráfico que muestra el % de eliminación de suciedad obtenido por las soluciones surfactantes acuosas de la figura 1.

Descripción detallada

35 Salvo en los ejemplos operativos o cuando se indique de otro modo, todos los números que expresan las cantidades de ingredientes o condiciones de reacción aquí utilizados han de entenderse como modificados en todos los casos por el término “aproximadamente”.

El compuesto de la invención es el producto de reacción de (a) trietanolamina etoxilada con un promedio de 9 moles de óxido de etileno y (b) aproximadamente 3 moles de 1-deceno epoxilado. La mezcla de reacción resultante del mismo contendrá el siguiente compuesto de fórmula IV:



5 en donde los 3 grupos EO por cadena representan un promedio de un total de 9 grupos EO y los grupos C_8H_{17} son de cadena recta o ramificada.

10 El compuesto de fórmula IV se puede preparar por (a) reacción de una amina terciaria que tiene al menos un átomo de hidrógeno que reaccionará con un óxido de alquileo, con un óxido de alquileo $\text{C}_2\text{-C}_4$, y (b) reacción del producto de reacción de la etapa (a) con cualquiera de (i) un haluro orgánico $\text{C}_1\text{-C}_{36}$, preferentemente un cloruro o bromuro, (ii) un compuesto epoxi $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ o (iii) un agente esterificante a base de ácido carboxílico $\text{C}_2\text{-C}_9$, por ejemplo,

$\text{R}_6\text{C}(\text{OH})_2$, $\text{R}_6\text{C}(\text{X})_2$, en donde X es un átomo de halógeno, o $\text{R}_6\text{C}(\text{OH})\text{OR}'$ en donde R' es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ y R_6 tiene el significado indicado anteriormente.

15 Las condiciones de reacción para llevar a cabo las reacciones anteriores dependerán de los reactantes particulares utilizados y pueden ser determinadas fácilmente por los expertos en la materia, especialmente puesto que las reacciones de alcoxilación, reacciones de haluros orgánicos, reacciones con compuestos epoxi y reacciones de esterificación son tipos conocidos de reacciones.

20 Los compuestos de la invención se pueden emplear como surfactantes y/o agentes controladores de la espuma y/o agentes modificadores de la reología en composiciones acuosas y son particularmente útiles a la hora de reducir al mínimo o eliminar el espumado en composiciones acuosas que contienen surfactantes de alto espumado, tales como alquilpoliglicósidos y surfactantes aniónicos tales como sulfatos alcohólicos.

Estos productos de reacción se pueden emplear en composiciones de limpieza acuosas, en composiciones de látex de polímeros en emulsión tales como pinturas de látex, en tintas, en adhesivos, en composiciones de mecanizado de metales y en otras composiciones acuosas y no acuosas en donde ventajosamente están presentes surfactantes y/o agentes desespumantes y/o agentes modificadores de la reología.

25 Los productos de reacción de la invención son biodegradables, pueden actuar como surfactantes, agentes desespumantes y agentes modificadores de la reología al mismo tiempo, no contienen disolventes orgánicos y no afectan de manera adversa a la detergencia de otros surfactantes que puedan estar presentes en composiciones en las cuales se utilizan puesto que por sí mismos son surfactantes. Además, no contienen cloruro u otros haluros orgánicamente enlazados, es decir, tienen una eco-toxicidad muy baja.

30 El grado de propiedades hidrófilas e hidrófobas de los compuestos de la invención puede ser fácilmente controlado mediante el control del tipo y número de grupos alquilenoxi y del contenido en carbono de los grupos hidrófobos. Por ejemplo, cuanto mayor sea el número de grupos etilenoxi presentes, mayor será la solubilidad en agua, mientras que la presencia de grupos 1,2-propilenoxi y/o grupos 1,2-butilenoxi disminuirá la solubilidad en agua.

35 Los compuestos de la invención se pueden añadir a las composiciones acuosas y no acuosas anteriores en una cantidad efectiva como surfactante y/o efectiva como desespumante y/o en una cantidad efectiva como modificadora de la reología, normalmente de 0,01 a 20% en peso, con preferencia de 0,1 a 10% en peso, basado en el peso de sólidos en la composición.

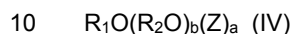
Los compuestos de la invención son particularmente útiles como un componente de agente desespumante de soluciones acuosas que contienen uno o más alquilpoliglicósidos.

40 Los alquilpoliglicósidos son una clase de surfactantes no iónicos que exhiben perfiles de espumado significativamente más altos que otros surfactantes no iónicos, tales como etoxilatos de alcoholes. De hecho, se puede decir que las tendencias a espumado de los alquilpoliglicósidos se asemejan más estrechamente a aquellas de los surfactantes aniónicos, tales como sulfatos de alcoholes, en comparación con las tendencias al espumado de otros surfactantes no iónicos. Esta mayor tendencia al espumado hace indeseable el uso de alquilpoliglicósidos en muchas aplicaciones, por ejemplo en la limpieza in situ de plantas de procesamiento de alimentos, limpieza por pulverización a elevada presión, lavado de botellas, limpiadores de suelos y lavavajillas automáticos, en donde los

altos niveles de espuma interfieren con la operación de limpieza y aclarado y reducen la eficiencia de la operación.

Una cantidad efectiva como desespumante es una cantidad efectiva para eliminar o disminuir la espuma generada por los alquilglicósidos como un resultado de cierto tipo de acción mecánica tal como mezcla, vertido y/o agitación. La cantidad requerida para eliminar y/o disminuir la espuma variará de un caso a otro dependiendo de la naturaleza del surfactante de alquilpoliglicósido o mezcla de surfactantes y en función del efecto desespumante deseado. Una cantidad efectiva como desespumante podrá ser determinada fácilmente por el experto en la materia. La cantidad efectiva como desespumante variará habitualmente de una relación en peso de alquilpoliglicósido/despumante de 4,0/1,0 a 1,0/1,0 aproximadamente.

Los alquilpoliglicósidos incluyen aquellos que tienen la siguiente fórmula IV:



en donde R_1 es un radical orgánico monovalente que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, con preferencia de 6 a 16 átomos de carbono; R_2 es un radical alquileo divalente que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; Z es un residuo sacárido que tiene 5 o 6 átomos de carbono; b es un número que tiene un valor de 0 a 12; a es un número que tiene un valor de 1 a 6, con preferencia de 1,2 a 2,2 y más preferentemente de 1,4 a 1,7. Los alquilpoliglicósidos preferidos que pueden ser empleados en las composiciones de acuerdo con la invención tienen la fórmula I en donde Z es un residuo de glucosa y b es cero. Dichos alquilpoliglicósidos son comercialmente disponibles, por ejemplo, como surfactantes APG®, GLUCOPON® o PLANTAREN® de Cognis Corporation, Ampler, PA, 19002. Ejemplos de dichos surfactantes incluyen, pero no de forma limitativa:

1. GLUCOPON® 225 DK Surfactant - un alquilpoliglicósido en donde el grupo alquilo contiene de 8 a 10 átomos de carbono y que tiene un grado medio de polimerización de 1,7.

2. GLUCOPON® 425N Surfactant - un alquilpoliglicósido en donde el grupo alquilo contiene de 8 a 16 átomos de carbono y que tiene un promedio de 10,3 átomos de carbono y tiene un grado medio de polimerización de 1,5.

3. GLUCOPON® 625 UP Surfactant - un alquilpoliglicósido en donde el grupo alquilo contiene de 12 a 16 átomos de carbono y que tiene un grado medio de polimerización de 1,6.

4. APG® 325N Surfactant - un alquilpoliglicósido en donde el grupo alquilo contiene de 9 a 11 átomos de carbono y tiene un grado medio de polimerización de 1,5.

5. GLUCOPON® 600UP Surfactant - un alquilpoliglicósido en donde el grupo alquilo contiene de 12 a 16 átomos de carbono y que tiene un grado medio de polimerización de 1,4.

6. PLANTAREN® 2000 Surfactant - un alquil C_8 - C_{16} poliglicósido en donde el grupo alquilo contiene de 8 a 16 átomos de carbono y que tiene un grado medio de polimerización de 1,5.

7. PLANTAREN® 1300 Surfactant - un alquil C_{12} - C_{16} poliglicósido en donde el grupo alquilo contiene de 12 a 16 átomos de carbono y que tiene un grado medio de polimerización de 1,6.

8. GLUCOPON® 220N Surfactant - un alquilpoliglicósido en donde el grupo alquilo contiene de 8 a 10 átomos de carbono y que tiene un grado medio de polimerización de 1,5.

Otros ejemplos incluyen composiciones surfactantes de alquilpoliglicósidos que están constituidas por mezclas de compuestos de fórmula I en donde Z representa una mitad derivada de un sacárido reductor que contiene 5 o 6 átomos de carbono; a es un número que tiene un valor de 1 a 6 aproximadamente; b es cero; y R_1 es un radical alquilo que tiene de 8 a 20 átomos de carbono. Las composiciones se caracterizan porque tienen propiedades surfactantes incrementadas y un valor HLB del orden de 10 a 16 aproximadamente y una distribución no-Flory de glicósidos, que está constituida por una mezcla de un alquilmonoglicósido y una mezcla de alquilpoliglicósidos que tienen grados variables de polimerización de 2 y mayores en cantidades progresivamente descendentes, en donde la cantidad en peso de poliglicósido que tiene un grado de polimerización de 2 o mezclas de los mismos con el poliglicósido que tiene un grado de polimerización de 3 predomina en relación a la cantidad de monoglicósido, teniendo dicha composición un grado medio de polimerización de 1,8 a 3 aproximadamente. Dichas composiciones, conocidas también como alquilpoliglicósidos provistos de picos, se pueden preparar mediante separación del monoglicósido de la mezcla de reacción original de alquilmonoglicósido y alquilpoliglicósidos después de la separación del alcohol. Esta separación puede ser efectuada mediante destilación molecular y normalmente se traduce en la separación de aproximadamente 70-95% en peso de los alquilmonoglicósidos. Después de la separación de los alquilmonoglicósidos, cambia la distribución relativa de los diversos componentes, mono- y poliglicósidos, en el producto resultante y aumenta la concentración en el producto de los poliglicósidos con respecto al

monoglicósido, así como la concentración de poliglicósidos individuales con respecto al total, es decir, fracciones DP2 y DP3 con respecto a la suma de todas las fracciones DP. Dichas composiciones se describen en la Patente US No. 5.266.690.

Esta invención será ilustrada, pero no de forma limitativa, por los siguientes ejemplos.

5 EJEMPLOS

Ejemplo 1

Síntesis de POE(9) trietanolamina tris(2-hidroxidecil)éter

En un matraz de 4 cuellos y de 500 ml equipado con una trampa fría se colocaron 100 g de POE(9) trietanolamina (trietanolamina etoxilada con 9 moles de óxido de etileno) bajo nitrógeno. El matraz se calentó a 150° C con agitación y pulverización de nitrógeno para eliminar cualquier humedad. Se añadieron entonces gota a gota, a 150° C, 100 g de 1,2-epoxidecano y la mezcla de reacción resultante se calentó a 150° C durante 3,5 horas. El matraz se sometió entonces a vacío para eliminar cualquier epóxido sin reaccionar. No se observó ningún epóxido en la trampa fría. La mezcla de reacción se enfrió entonces a 90° C y se añadieron con agitación, durante 45 minutos, 0,8 g de peróxido de hidrógeno al 30% para blanquear el producto.

15 Ejemplo 2

Se prepararon las siguientes composiciones surfactantes acuosas activas al 4% disolviendo los componentes no acuosos en agua:

Componentes	% en peso	Relación activa GLUCOPON® 425N:aditivo
a) AGUA DES. GLUCOPON® 425N	92,0 8,0	1:0
b) AGUA DES. GLUCOPON® 425N 9TTE ¹	92,59 6,82 0,59	5,75:1
c) AGUA DES. GLUCOPON® 425N 9TTE	92,73 6,55 0,72	4,5:1
d) AGUA DES. GLUCOPON® 425N DEHYPOUND® ST-15 ²	92,73 6,55 0,72	4,5:1

1 - 9TTW es POE(9) trietanolamina-tris(2-hidroxidecil)éter preparado en el ejemplo 1.

2 - DEHYPOUND® ST-15 es un agente controlador de la espuma altamente efectivo disponible en el comercio producido por la reacción catalizada con bases entre epiclorhidrina y alcohol n-octílico/n-decílico (45:55) · 4EO (relación molar 1:0,65)

Las composiciones surfactantes anteriores fueron diluidas adicionalmente por adición de 10 g de la composición a 40 g de agua blanda, dando lugar a soluciones activas totales al 0,1%. Las soluciones activas al 0,1% fueron transferidas a una cuba de espuma dinámica y se hizo circular durante un total de 8 min. La cuba de espuma consistía en una bomba peristáltica graduada, encamisada de 2 litros con un controlador de voltaje variable y tubería de silicona y vidrio. La mezcla de ensayo se hizo circular a una temperatura y velocidad de flujo constante y se hizo caer desde una altura constante de 30 cm de nuevo sobre sí misma, creando así espuma. Los ensayos fueron realizados bajo el siguiente conjunto de condiciones: una solución activa al 0,1% del surfactante de ensayo en agua blanda (10-15 ppm) se hizo circular a 25° C y el volumen de espuma fue leído cada 30 segundos.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla 1:

TABLA 1

VOLUMENES DE ESPUMA				
Tiempo min.	COMPOSICION a)	COMPOSICION b)	COMPOSICION c)	COMPOSICION d)
0	0	0	0	0
0,5	1200	200	200	280
1		240	200	280
1,5		260	200	300
2		260	200	300
2,5		240	220	280
3		240	220	280
3,5		240	220	300
4		240	220	300
4,5		240	200	320
5		240	200	320
5,5		240	200	340
6		240	200	340
6,5		240	200	340
7		240	200	340
7,5		240	200	320
8		240	200	320

Los resultados anteriores han sido trazados en forma de gráfico en la figura 1.

- 5 Debe apreciarse que el compuesto del ejemplo 1 es un agente controlador de la espuma más efectivo que el producto comercial DEHYPOUND® ST-15 puesto que se requiere una parte de DEHYPOUND® ST-15 por cada 4,5 partes de activos en GLUCOPON® 425N para obtener un control satisfactorio de la espuma, mientras que solo se necesita una parte del compuesto del ejemplo 1 por cada 5,75 partes de activos en GLUCOPON® 425N para conseguir resultados incluso mejores en el control de la espuma.

Ejemplo 3

- 10 Las composiciones surfactantes acuosas preparadas en el ejemplo 2, diluidas al 1% de total de activos, se ensayaron respecto a la detergencia en superficies duras de acuerdo con el siguiente procedimiento: La suciedad de ensayo utilizada tenía la siguiente composición:

Composición	Partes en peso
Queroseno	55
Aceite mineral	6
Aceite vegetal	8
Negro de humo	1,5
Arcilla negra	25

se aplicaron 0,4 ml de la suciedad de ensayo anterior en el lado vasto de 3" X 3".

5 Losetas de material compuesto vinílico Armstrong 56830 Chalk II. La suciedad fue esparcida con el grano presente en el panel, empleando una brocha de nylon. Se añadieron entonces a la loseta 0,1 ml más de suciedad y se esparció como anteriormente. Los paneles fueron secados durante 20 min a temperatura ambiente, luego durante 20 min a 100° C y finalmente durante 20 min a temperatura ambiente.

La operación de limpieza fue realizada como sigue, después de medir primero la reflectancia de las losetas sucias:

10 1. Se colocaron dos paneles de ensayo sucios en una bandeja de lavado en un Aparato Gardner, con el "grano" paralelo a la dirección de desplazamiento de la esponja.

2. A la bandeja de lavado se añadieron 200 ml de solución de ensayo y se dejó durante 1 min.

3. Los paneles de ensayo fueron frotados con una esponja de material sintético durante 16 ciclos, girando los paneles 90° después de 8 ciclos. El número total de ciclos puede variarse entre 8 y 40 siempre que se utilice el mismo número para cada solución de ensayo.

15 4. Los paneles fueron aclarados con agua DES. y secados a temperatura ambiente durante al menos 1 hora.

5. Se repitieron las etapas 1-4 para un total de cuatro paneles para cada solución de ensayo.

La reflectancia de los paneles lavados fue medida después del periodo de secado y promediada para cada solución de ensayo.

Cálculo:

$$\% \text{ Eliminación suciedad} = \frac{\{R_w - R_s\}}{\{R_u - R_s\}} \times 100$$

R_w = Reflectancia del panel lavado
 R_s = Reflectancia de paneles sucios
 R_u = Reflectancia de paneles sin ensuciar

20 Los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla 2 y se muestran de forma gráfica en la figura 2.

TABLA 2

<u>% de eliminación de suciedad</u>			
Composición a)	Composición b)	Composición c)	Composición d)
71,2	77,2	77,7	76,6

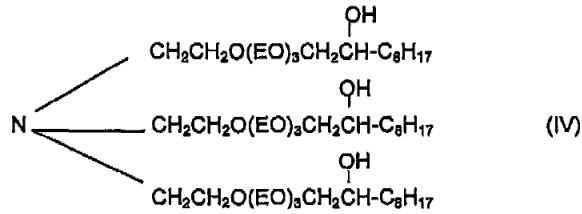
A partir de la tabla anterior puede verse que las composiciones que contienen los compuestos de la invención

(composiciones b) y c)) son más efectivas como detergentes para superficies duras que GLUCOPON® 425N solo (composición a)) y que la composición d) que contiene DEHYPOUND® ST-15 incluso aunque esté presente DEHYPOUND® ST-15 en la composición d) en una cantidad más grande que el compuesto del ejemplo 1 en las composiciones b) y c).

REIVINDICACIONES

1. Una composición surfactante acuosa que comprende

- I) al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula general (IV)



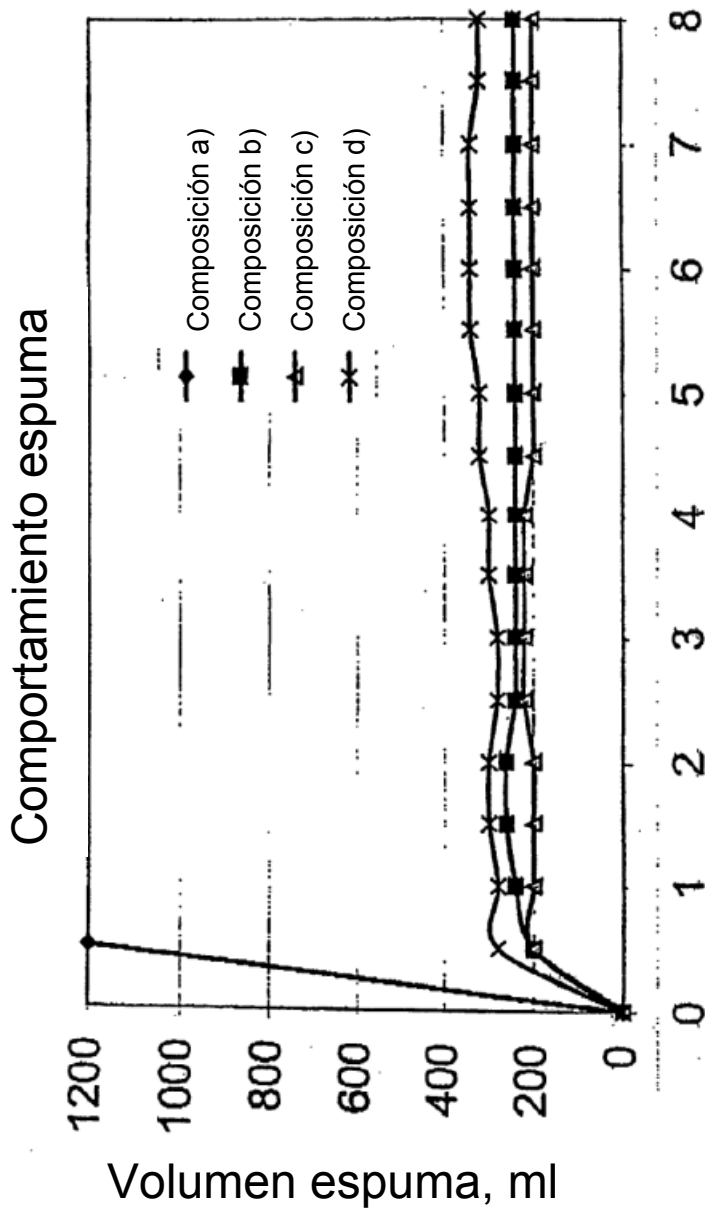
5

en donde los 3 grupos etilenoxi (EO) por cadena representan un promedio de un total de 9 grupos EO, los grupos C₈H₁₇ son de cadena recta o ramificada; y

- II) al menos un alquilpoliglicósido;

10

en donde el compuesto de fórmula general (IV) es el producto de reacción de (a) trietanolamina etoxilada con un promedio de 9 moles de óxido de etileno y (b) aproximadamente 3 moles de 1-deceno epoxilado, y en donde el componente 1 está presente en la composición acuosa en una cantidad efectiva para realizar el desespumado.



Tiempo, minutos

FIGURA 1

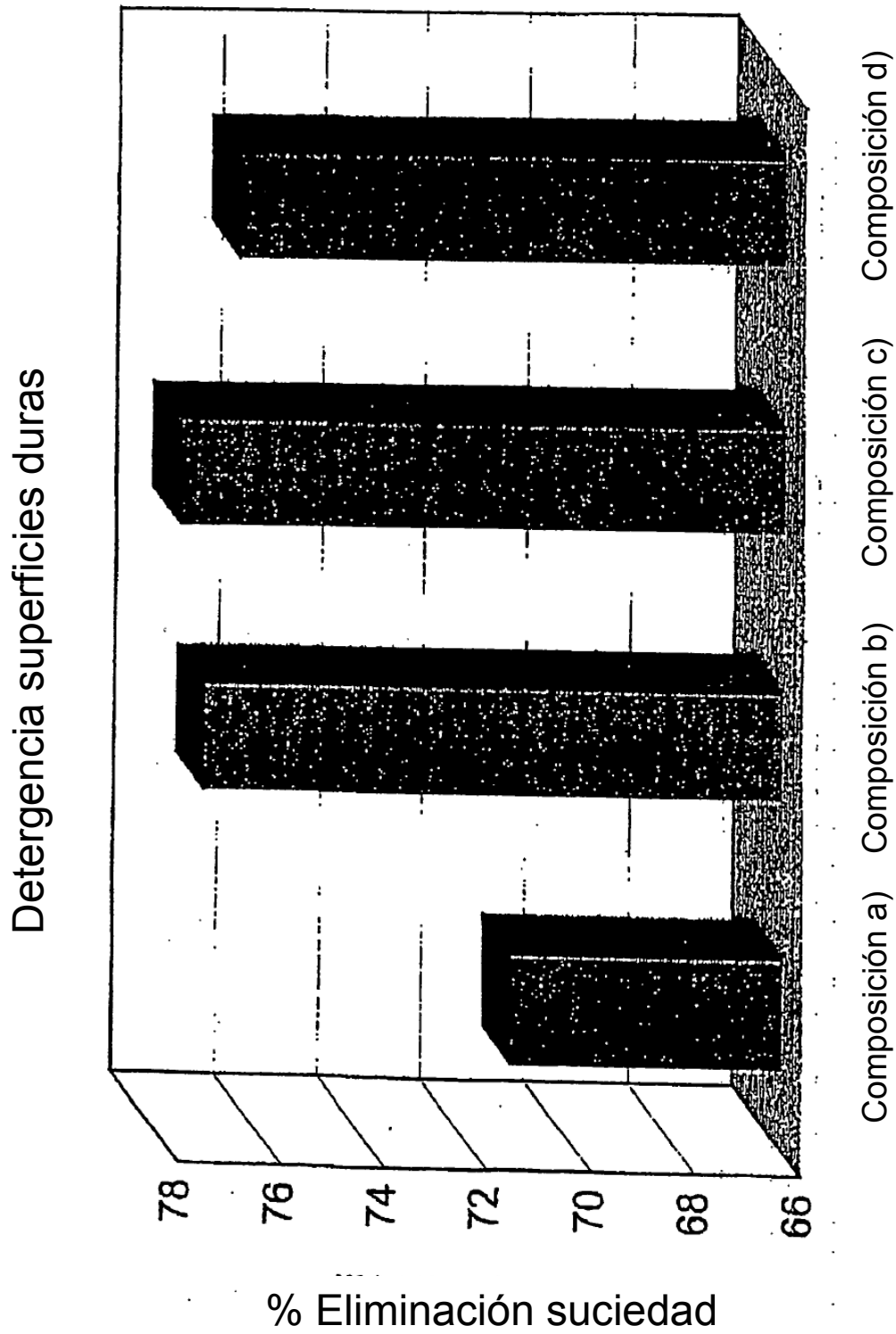


FIGURA 2