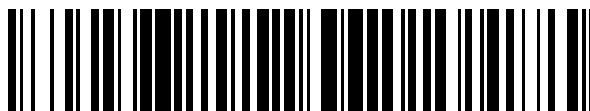


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 939**

51 Int. Cl.:

**C07D 493/04** (2006.01)

**A61K 8/49** (2006.01)

**C11D 1/66** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2009 E 09011586 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013 EP 2301941**

54 Título: **Derivados de isosorburo gliceril éter y su empleo en aplicaciones de uso doméstico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.09.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BREFFA, CATHERINE;  
POLY, WOLFGANG;  
BEHLER, ANSGAR y  
LÖHL, THORSTEN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 423 939 T3**

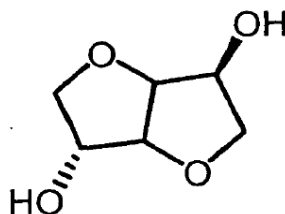
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

La presente solicitud se refiere al uso de derivados de isosorburo gliceril éter en productos de uso doméstico, tales como detergentes o para aplicaciones cosméticas.

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

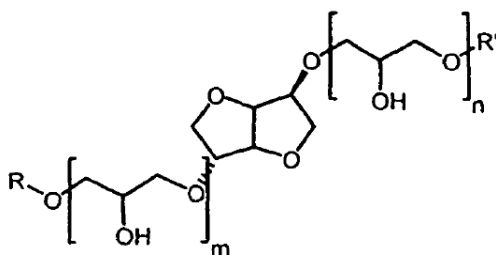


- 10 Tras el calentamiento de sorbitol por ejemplo con ácido sulfúrico o clorhídrico concentrado, se eliminan dos moléculas de agua con la formación de isosorburo. De este modo, estos compuestos son también conocidos en general como dianhidroexitoles (incluyendo además de isosorburo también los isómeros isomanuro e isoiduro). Además del isosorburo per se, son bien conocidos ciertos derivados de isosorburo, interalia sus mono- y diésteres.

- 15 Se conocen ciertos derivados de isosorburo, especialmente ésteres o éteres del mismo. Por otro lado, es conocido el uso de los derivados de isosorburo como aditivos en ciertas aplicaciones, tales como detergentes, agentes de limpieza o composiciones cosméticas. La US 2002/0174596 A1 describe varios éteres de isosorburo como detergente para combustibles. La WO 01/01949 A1 describe dimetilisosorburo como compuesto de una composición de limpieza de uso personal.

Un objeto de la presente invención consistió en encontrar nuevos aditivos, útiles en detergentes y agentes de limpieza, y basados en la química del isosorburo.

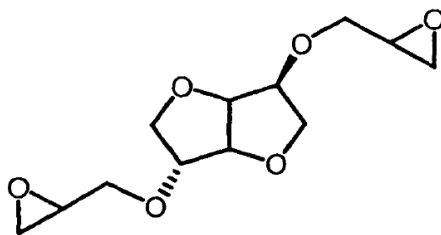
La presente solicitud se refiere en una primera modalidad a un glicérido de isosorburo de acuerdo con la fórmula general (I)



- 20 en donde R o R' representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo acilo con 6 a 22 átomos de carbono y n y m representan independientemente entre sí cero o un número de 1 a 4 con la condición de que la suma de n y m debe ser mayor de cero. Los compuestos de acuerdo con esta fórmula general (I) son éteres de glicerol e isosorburo. Los mismos abarcan tanto mono- como diésteres de isosorburo con glicerol, oligo-glicerol y derivados de glicerol, di- y oligo-glicerol. Los compuestos pueden también estar presentes como mezclas de diferentes compuestos de fórmula (I).
- 25

- 30 Derivados preferidos son aquellos en donde R y/o R' representan una mitad alquilo lineal con 10 a 22, preferentemente 12 a 20 y con suma preferencia 14 a 18 átomos de carbono. Además, se prefieren también los glicéridos, es decir los ésteres alquílicos de glicerol o di- u oligo-glicerol. De acuerdo con la forma de preparación los compuestos contendrán además de los compuestos de fórmula (I) cantidades menores (es decir menos de 5% en peso) de subproductos y materia sin reaccionar.

La preparación de los compuestos de acuerdo con la fórmula (I) puede llevarse a cabo por procedimientos conocidos a partir de isosorburo glicidil éteres, de acuerdo con la fórmula general (II)



Por ejemplo, de acuerdo con las enseñanzas de US 3.041.300, se puede hacer reaccionar un isosorburo con epiclorhidrina en presencia de catalizadores básicos para obtener bisglicidil éter de acuerdo con la fórmula (II). En una segunda etapa, este oxirano éter puede ser escindido añadiendo ácidos fuertes, tal como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y la solución se neutraliza entonces. Una segunda vía para obtener dicho producto es el uso de alcanoles en presencia de un catalizador básico.

Otra modalidad de la invención se refiere al uso de compuestos de acuerdo con la fórmula (I) para la preparación de detergentes, agentes de limpieza y similares (aquellos de tipo sólido, líquido o gel) o al uso de estos compuestos en composiciones cosméticas. Además, aquellos preparados constituyen materia objeto de la presente invención en tanto en cuanto contengan agua y un surfactante y otros ingredientes comunes opcionales y al menos un derivado de isosorburo de acuerdo con la fórmula (I).

Los derivados de isosorburo gliceril éter de acuerdo con la fórmula (I) pueden estar presentes en cantidades de 0,1 hasta 25% en peso, dependiendo de la formulación particular. Con preferencia aquellos detergentes o agentes de limpieza contendrán los monoésteres en cantidades de 1 a 15% en peso y con suma preferencia de 5 a 10% en peso, basado en el peso total del agente de limpieza o detergente.

Los derivados de isosorburo de acuerdo con la fórmula (I) son útiles particularmente en aplicaciones de uso doméstico, tales como detergentes y todo tipo de agentes de limpieza (agentes de limpieza para cocinas, baños, superficies duras, automóviles o vehículos a motor, así como agentes de limpieza para múltiples finalidades), y también en composiciones para lavavajillas (tanto para el lavado a mano como automático de vajillas) y en composiciones de uso personal, especialmente en formulaciones para la limpieza de la piel y del cabello.

Los detergentes de acuerdo con la invención pueden contener, además de los surfactantes a base de isosorburo glicéridos, aditivos de carga, sales, agentes blanqueantes, activadores del blanqueo, abrillantadores ópticos, inhibidores de la redeposición, repeledores de la suciedad, solubilizantes, inhibidores del espumado y enzimas como auxiliares y aditivos.

Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener, por ejemplo, solubilizantes, tales como etanol, alcohol isopropílico, etilenglicol, dietilenglicol o preferentemente butildiglicol, reguladores de la espuma, por ejemplo jabón, aditivos detergentes solubles, por ejemplo ácido cítrico o citrato sódico, EDTA o NTA, y abrasivos como auxiliares. En muchos casos, se requiere un efecto bactericida adicional de manera que los agentes de limpieza para múltiples fines pueden contener surfactantes catiónicos o biocidas, por ejemplo glucoprotamina. Los agentes de limpieza de la invención pueden ser tanto alcalinos (pH>7,5) como ácidos (pH<6,5). Los derivados de isosorburos gliceril éter pueden ser formulados con otros surfactantes, tales como surfactantes aniónicos, no iónicos, anfóteros y/o catiónicos.

Surfactantes aniónicos de acuerdo con la presente invención incluyen sulfatos alifáticos, tales como sulfatos de alcoholes grasos, etersulfatos de alcoholes grasos, estersulfatos poliglicólicos de ácidos grasos, dialquilétersulfatos, sulfatos de monoglicéridos y sulfatos alifáticos tales como alcanosulfonatos, olefinsulfonatos, etersulfonatos, n-alkilétersulfonatos, estersulfonatos y ligninsulfonatos. También se pueden emplear para los fines de la invención, aunque no son preferibles, cianamidas de ácidos grasos, ésteres de ácido sulfosuccínico, isetionatos de ácidos grasos, sulfonatos de acilaminoalcanos (tauridas de ácidos grasos), sarcosinatos de ácidos grasos, ácidos etercarboxílicos y (éter)fosfatos de alquilo. Surfactantes aniónicos preferidos en el sentido de la presente invención se eligen del grupo consistente en sulfatos de alcoholes grasos, etersulfatos de alcoholes grasos y/o estersulfatos poliglicólicos de ácidos grasos y mezclas de los mismos.

Ejemplos típicos de surfactantes no iónicos son alcoxilatos de alcanoles, alcoxilatos de alcanoles terminados en los extremos sin grupos OH libres, ésteres de alquilo inferior de ácidos grasos alcoxilados, óxidos de aminas, alquilfenolpoliglicoléteres, ésteres poliglicólicos de ácidos grasos, poliglicoléteres de amidas de ácidos grasos, poliglicoléteres de amidas grasas, triglicéridos alcoxilados, ésteres mixtos y formales mixtos, N-alkilglucamidas de ácidos grasos, hidrolizados proteicos (más particularmente productos vegetales a base de trigo), ésteres poliólicos de ácidos grasos, ésteres de azúcares, ésteres de sorbitán y polisorbatos. Si los surfactantes no iónicos contienen cadenas de poliglicoléter, los mismos pueden tener una distribución homóloga convencional aunque

preferentemente tienen una distribución homóloga estrecha. Los otros surfactantes no iónicos son preferentemente seleccionados del grupo consistente en alcoxilatos de alcoholes, más particularmente polietilenglicol/polipropilenglicol éteres de alcoholes grasos o polipropilenglicol/polietilenglicol éteres de alcoholes grasos, alcoxilatos de alcoholes terminados en los extremos, más particularmente polietilenglicol/polipropilenglicol éteres de alcoholes grasos terminados en los extremos o polipropilenglicol/polietilenglicol éteres de alcoholes grasos terminados en los extremos y ésteres de alquilo inferior de ácidos grasos y óxidos de aminas.

Los oligoglicósidos de alquilo y alqueno son conocidos y preferidos, surfactantes no iónicos que corresponden a la fórmula  $R-O-[G]_p$ , en donde R es un grupo alquilo y/o alqueno inferior que contiene de 6 a 22 átomos de carbono, G es una unidad azúcar que contiene 5 o 6 átomos de carbono y p es un número de 1 a 10. Los mismos se pueden obtener por los métodos relevantes de química orgánica preparativa. Los oligoglicósidos de alquilo y/o alqueno se pueden derivar de aldosas o cetosas que contienen 5 o 6 átomos de carbono, preferentemente glucosa. Por tanto, los oligoglicósidos de alquilo y/o alqueno preferidos son oligoglucósidos de alquilo y/o alqueno. El índice p en la fórmula general (V) indica el grado de oligomerización (DP), es decir, la distribución de mono- y oligoglicósidos, y es un número de 1 a 10. Mientras que p en un compuesto dado debe siempre ser un entero y, sobre todo, puede asumir un valor de 1 a 6, el valor p para un determinado oligoglicósido de alquilo es una cantidad calculada analíticamente determinada que generalmente es un número irregular. Con preferencia se emplean oligoglicósidos de alquilo y/o alqueno que tienen un grado medio de oligomerización p de 1,1 a 3,0. Desde el punto de vista aplicativo se prefieren los oligoglicósidos de alquilo y/o alqueno que tienen un grado de oligomerización menor de 1,7 y, más particularmente, entre 1,2 y 1,4. El grupo alquilo alqueno R puede derivarse de alcoholes primarios que contienen de 4 a 11 y preferentemente de 8 a 10 átomos de carbono.

Ejemplos típicos de surfactantes catiónicos son compuestos de amonio cuaternario y ésteres de trialcanolamina de ácidos grasos cuaternizados.

Ejemplos típicos de surfactantes anfóteros o zwitteriónicos son alquilbetaínas, alquilamidobetaínas, aminopropionatos, aminoglicinatos, imidazolio betaínas y sulfobetaínas.

Los derivados de isosorburo gliceril éter de acuerdo con la presente invención muestran propiedades ventajosas en detergentes, debido a sus propiedades espumantes. Los mismos también podrían mostrar interesantes propiedades hidratantes que hacen posible su empleo también en preparados cosméticos.

#### Ejemplos

##### Preparación del isosorburo bisglicidiléter

Se cargó un recipiente con 73,5 g de isosorburo y 370 g de epiclorhidrina. La solución se calentó a 115° C. Durante un periodo de 10 h se añadieron a la mezcla de reacción en ebullición, de manera incrementada, 81 g de una solución acuosa al 50% de hidróxido sódico. Durante la reacción se separaron por destilación agua y epiclorhidrina de la mezcla de reacción. Se separó entonces de la fase acuosa y luego se destiló para separar epiclorhidrina se reaccionar a 150° C bajo vacío. Para separar la sal del producto en bruto se añadió acetona con agitación y la mezcla se filtró. Después del lavado tuvo lugar otra etapa de destilación para separar la acetona. Se obtuvo isosorburo bisglicidil éter.

##### Preparación de isosorburo diglicérido

Se prepara a temperatura ambiente (21° C) una solución de 83 mmol de isosorburo bisglicidil éter (26,9 g) en 22 ml de agua. Se añaden gota a gota 2 ml de  $H_2SO_4$  (30% en peso). Después de 1 h, se añaden 11 mmol (11,8 g) de  $Ca(OH)_2$  para neutralización. La mezcla de reacción se filtra entonces y se separa agua bajo vacío para proporcionar un aceite de color amarillo claro (rendimiento: 20 g).

Este poliol puede ser entonces esterificado de acuerdo con métodos del estado de la técnica con el fin de proporcionar ésteres de isosorburo gliceril éter.

Una segunda vía para obtener los derivados glicerilo de isosorburo es la apertura del oxirano del bisglicidil éter por vía de la reacción con un alcohol graso. Por este motivo se añaden gota a gota 326 mmol de isosorburo bisglicidil éter (75 g) a una solución de 1 mmol de dodecanol (182 g) y, como catalizador, hidróxido potásico (3,65 g, 65 mmol) a 100° C. Una vez finalizada la reacción, la mezcla se filtra y el dodecanol sin reaccionar se separa bajo vacío para proporcionar una pasta amarilla (rendimiento: 48 g).

## ES 2 423 939 T3

Ensayos de comportamiento de los derivados de isosorburo gliceril éter

Se ha llevado a cabo un ensayo de espumado empleando un laurilgliceril éter de isosorburo.

Todos los componentes se mezclaron entre sí por medio de un agitador mecánico.

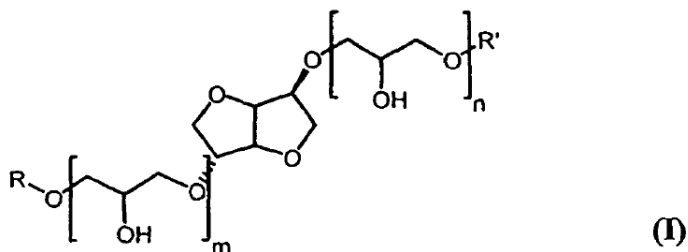
- 5 Se preparó entonces con agua dura una solución acuosa al 2,0% en peso de esta mezcla surfactante. Se agitó luego en un vaso de precipitados durante 10 segundos a 2.000 rpm y se evaluó el volumen de espuma. Una muestra de la espuma obtenida fue entonces evaluada respecto a aspectos de calidad. La calidad de la espuma fue determinada con 1-2 la altura de la espuma fue de 5,5 cm.

Mezcla surfactante:

10	SLES	9%
	Betaína	3%
	Derivado de gliceril éter	2%
	Agua destilada	86%

## REIVINDICACIONES

1. Derivados de isosorburo gliceril éter de acuerdo con la fórmula general (I)



- 5 en donde R o R' representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo acilo con 6 a 22 átomos de carbono y n y m representan independientemente entre sí cero o un número de 1 a 4 con la condición de que la suma de n y m debe ser mayor de cero.
2. Derivados de isosorburo según la reivindicación 1, caracterizados porque se eligen aquellos derivados en donde R y/o R' representan una mitad alquilo lineal o una mitad acilo con 10 a 22, preferentemente 12 a 20 y con suma preferencia 14 a 18 átomos de carbono.
- 10 3. Uso de los derivados de isosorburo gliceril éter de acuerdo con la fórmula general (I) según la reivindicación 1 para preparar agentes de limpieza, detergentes o composiciones de uso personal.
4. Uso de derivados de isosorburo gliceril éter según la reivindicación 3, caracterizado porque se eligen aquellos compuestos de acuerdo con la fórmula (I) en donde R y/o R' representan una mitad alquilo lineal con 10 a 22, preferentemente 12 a 20 y con suma preferencia 14 a 18 átomos de carbono.
- 15 5. Uso de derivados de isosorburo gliceril éter según la reivindicación 3, caracterizado porque el derivado de isosorburo glicerilo está presente en cantidades de 0,1 a 25% en peso, con preferencia de 1 a 15% en peso y con suma preferencia de 5 a 10% en peso, basado en el peso total del agente de limpieza o detergente.
- 20 6. Agente de limpieza, detergente o composiciones de uso personal, que contienen agua, un surfactante y otros ingredientes comunes opcionales, y al menos 0,1% en peso de por lo menos un derivado de isosorburo de acuerdo con la fórmula (I) según la reivindicación 1.