

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 632**

51 Int. Cl.:

C11D 1/72 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 10/04 (2006.01)

C07C 41/03 (2006.01)

C08G 65/48 (2006.01)

C08G 65/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2005 E 05823276 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 1824953**

54 Título: **Tensioactivos de alcoxi que tienen puntos de turbidez aumentados y métodos de preparación de estos**

30 Prioridad:

16.11.2004 US 988844

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

22.07.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**THANKACHAN, CHACKO y
BETKE, BRIAN, J.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 478 632 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

Tensioactivos de alcoxi que tienen puntos de turbidez aumentados y métodos de preparación de estos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere, en general, al campo de los tensioactivos y a métodos de preparación de estos. En una forma particularmente preferida, la presente invención se refiere a tensioactivos no iónicos que tienen puntos de turbidez aumentados y a métodos de preparación de estos.

Antecedentes y compendio de la invención

10 El comportamiento de turbidez de los tensioactivos en agua al aumentar la temperatura tiene diversas aplicaciones prácticas. Por ejemplo, la acción antiespumante de los tensioactivos se hace eficaz justo por encima de su punto de turbidez. Véase Otten et al Anionic Hydrotropes for Industrial and Institutional Rinse Aids JAOCS; 63(8); 1078; 1986. Por lo tanto, un usuario final seleccionará un tensioactivo particular para capacidades de resolución de problemas específicos tales como humectación, detergencia, espumación, antiespumación y similares. En aplicaciones de limpieza tales como lavado de la vajilla a máquina, las propiedades indicadas anteriormente son importantes. Puesto que la temperatura del agua en aplicaciones de lavado de la vajilla es relativamente alta, el tensioactivo
15 seleccionado a menudo no puede satisfacer todos los criterios de rendimiento deseados. Como resultado, típicamente se incluyen aditivos con el tensioactivo para conseguir la solubilización deseada. Sin embargo, muchas veces, cuando todas las demás propiedades del tensioactivo concuerdan para una aplicación específica, a menudo el punto de turbidez del tensioactivo es demasiado bajo. Aunque el punto de turbidez puede modificarse técnicamente alterando la estructura química del tensioactivo, tal alteración estructural normalmente va acompañada
20 de un cambio en una de sus otras propiedades, haciendo de esta manera que ya no sea útil para la aplicación pretendida.

25 Recientemente se ha sugerido que pueden añadirse ciertos electrolitos para ajustar el punto de turbidez de un tensioactivo de copolímero de bloques comprendido por unidades óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO). Pandya et al. Effect of Additives on the Clouding Behavior of an Ethylene Oxide-Propylene Oxide Block copolymer in Aqueous Solution; J.M.S. Pure Appl. Chem; A30(1); 1; 1993. Sin embargo, la técnica descrita en esta publicación implica la adición de materiales extraños que a menudo añaden un coste extra e interferencias indeseadas en el rendimiento del tensioactivo.

30 El documento EP 1 028 138 A2 divulga un poliéter poliol carente de turbidez y composiciones de tensioactivo y un método para su preparación por neutralización del catalizador de polimerización usando ciertos ácidos orgánicos ramificados.

35 Los tensioactivos de poliéter poliol típicamente se preparan por la reacción de iniciadores monoméricos o poliméricos que contienen uno o más grupos que contienen hidrógeno activo tales como OH, NH₂, NH, CO₂H y similares, con óxidos de alquileo. Las reacciones de óxido de alquileo con los compuestos que contienen hidrógeno activo se catalizan con catalizadores alcalinos tales como hidróxido potásico e hidróxido sódico. Al final de la reacción el catalizador se desactiva ya sea retirando el catalizador físicamente de la mezcla de reactivos resultante o añadiendo un ácido tal como ácido acético, ácido fosfórico, ácido sulfúrico y similares para neutralizar el catalizador. La manera más rentable de desactivar el catalizador alcalino es neutralizando el catalizador con un ácido y dejando la sal resultante físicamente en el producto de reacción del poliéter poliol.

40 La presente invención se refiere a una composición de tensioactivo de acuerdo con la reivindicación 1 y a un método para ajustar la temperatura de turbidez de un tensioactivo de acuerdo con la reivindicación 11.

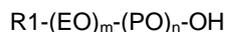
45 Ahora se ha descubierto que, sorprendentemente, neutralizando un tensioactivo que es el producto de una reacción catalizada con un compuesto alcalino entre un compuesto monomérico o polimérico (iniciador) que tiene al menos un grupo hidrógeno activo y un óxido de alquileo con un ácido graso, el punto de turbidez del tensioactivo puede elevarse en comparación con tensioactivos por lo demás idénticos que no se han neutralizado (es decir, tensioactivos no neutralizados) y/o tensioactivos por lo demás idénticos que se han neutralizado con ácidos no grasos convencionales, tales como ácido acético, ácido fosfórico, ácido sulfúrico y similares.

Estos y otros aspectos y ventajas resultarán más evidentes después de que se considere cuidadosamente la siguiente descripción detallada de las realizaciones ejemplares preferidas de la misma.

Descripción detallada de la invención

50 Los tensioactivos preferidos empleados en la práctica de la presente invención incluyen los productos de una reacción catalizada con un compuesto alcalino entre un iniciador monomérico o polimérico que tiene al menos un

grupo que contiene hidrógeno activo con un óxido de alquileo (por ejemplo, poliéter polioles). Los tensioactivos especialmente preferidos incluyen al menos uno de alcoxilatos de alcohol y copolímeros de bloques de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO). Los alcoxilatos de alcohol preferidos tienen la fórmula general:



- 5 donde R1 es un alquilo C6-C30, alqueno, hidrocarburo alicíclico o aromático, y cada m y n son independientemente entre sí números de 0 a 100 con la condición de que el total de m+n sea de 2 a 100. Los alcoxilatos de alcohol más preferentemente incluyen una cadena de alcohol que tiene de 1 a 25 átomos de carbono y, lo más preferentemente, incluyen alcoxilatos de alcohol de alquilo lineal y alcoxilatos de alquilfenol (por ejemplo, etoxilatos de alcohol dodecílico, etoxilatos de alcohol tridecílico, etoxilatos de nonilfenol, etoxilatos de octilfenol y similares). Los
10 tensioactivos de alcoxilato de alcohol adecuados están disponibles en el mercado en BASF Corporation con las marcas comerciales PLURAFAC® e ICONOL®.

Los copolímeros de bloques preferidos de unidades EO y PO típicamente tendrán un peso molecular promedio en número de 500 a 15.000, preferentemente entre 1.000 y 10.000. Los copolímeros de bloques adecuados de EO y PO están disponibles en el mercado en BASF Corporation con la marca comercial registrada TETRONIC®.

- 15 Se emplea un ácido graso en la práctica de esta invención que tiene de 8 a 24 átomos carbonos, en el que dicho ácido graso es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido vacénico, ácido linoleico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido erúxico y ácido lignocérico o se obtiene a partir de al menos uno de aceite de sebo, aceite de coco, aceite de palmiste, grasas animales, aceite de oliva, grasa de manteca, aceite de maíz,
20 aceite de linaza, aceite de cacahuete, aceite de pescado y aceite de semilla de colza.

- El ácido graso se emplea en cantidades suficientes para neutralizar los catalizadores alcalinos (típicamente hidróxido potásico, hidróxido sódico o similares) empleados en la reacción de alcoholes monoméricos o poliméricos que contienen uno o más grupos que contienen hidrógeno activo con óxidos de alquileo. Mediante el término "neutralizar" se entiende que el tensioactivo resultante después de la adición del ácido graso tiene un pH entre 5,5 y 8,5, más preferentemente de 7,0 +/- 0,9. El ácido graso se emplea preferentemente en una cantidad que aumenta la temperatura del punto de turbidez del tensioactivo entre 2 °C y 50 °C, más preferentemente entre 5 °C y 35 °C en comparación con el tensioactivo no neutralizado y/o el tensioactivo que se ha neutralizado convencionalmente (es decir, se ha neutralizado con ácidos no grasos tales como ácido acético, ácido fosfórico, ácido sulfúrico y similares).
25 Por supuesto, debe entenderse que el aumento en la temperatura del punto de turbidez conseguido por la presente invención depende del tensioactivo particular que se neutralice con el ácido graso. Es por ello que algunos tensioactivos experimentarán un mayor aumento de la temperatura del punto de turbidez en comparación con otros tensioactivos. Más preferentemente, el ácido graso se empleará en cantidades suficientes para neutralizar el catalizador alcalino usado en la producción del tensioactivo en un rango de pH entre 6,5 y 8,5.

La presente invención se describirá además por referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

- 35 Se emplearon los siguientes tensioactivos no iónicos identificados como tensioactivos S1-S5 disponibles en el mercado en BASF Corporation en los siguientes Ejemplos:

S1 = TETRONIC® 90R4: Un copolímero de bloques tetrafuncional de óxido de etileno-óxido de propileno con grupos hidroxilo secundarios terminales.

- 40 S2 = PLURAFAC® D-25: Un alcohol graso monofuncional sobre el cual se añade óxido de propileno y óxido de etileno.

S3 = PLURAFAC® RA30: Un monool de bloques de polioxietileno-polioxipropileno que es una mezcla de alcoholes monohidroxílicos grasos, terminados con unidades oxipropileno, que tienen un número de OH de aproximadamente 90.

- 45 S4 = PLURAFAC® RA40: Un monool de bloques de polioxietileno-polioxipropileno que es una mezcla de alcoholes monohidroxílicos grasos, terminados con unidades oxipropileno que tienen un número de OH de aproximadamente 69.

S5 = ICONOL® OP-10: Un tensioactivo no iónico soluble en agua compuesto de un aducto de 10 moles de octilfenol.

S6 = ICONOL® NP-9: Un tensioactivo no iónico soluble en agua compuesto de un aducto de 9 moles de nonilfenol.

Un punto de turbidez es la temperatura a la cual una solución de tensioactivo se hace turbia. Los puntos de turbidez

se determinaron en las muestras indicadas en los ejemplos S1-S6 como se indica a continuación. El método era aplicable tanto al producto neutralizado como a las muestras en proceso (no neutralizadas). El proceso se terminó a menudo comprobando el punto de turbidez de la muestra en proceso (no neutralizada) a la especificación comercial de ajuste del producto neutralizado con ácidos convencionales o después de la retirada del catalizador. Los puntos de turbidez determinados de las muestras de proceso no neutralizadas eran los mismos que para las muestras comerciales neutralizadas.

Los puntos de turbidez se determinaron forzando una solución de tensioactivo de concentración conocida en agua o una mezcla de disolvente y agua a enturbiar ajustando su temperatura. Se registró la temperatura de la solución a la que la solución de enturbiamiento se hace transparente y se determinó que era el punto de turbidez para el tensioactivo.

Ejemplo 1: Las muestras no neutralizadas de los tensioactivos no iónicos identificados en la Tabla 1 se neutralizaron con ácido oleico y ácido graso de aceite de sebo. Los puntos de turbidez de las muestras se midieron antes y después de la neutralización. Los resultados aparecen en la Tabla 1.

TABLA 1

Tensioactivo	Especificaciones*		Medido**	Ácido Graso	Cambio Resultante	
	pH	Punto de Turbidez °C	Punto de Turbidez °C		pH	Punto de Turbidez °C
S1	7,5-9,5	39-44	42,5	Oleico	7,1	45,5
S2	5-6,5	52-62	55,5	"	7,5	69,7
S3	"	35-39	38,2	"	7,8	52,0
S4	"	22-27	26,3	"	7,9	31,8
S5	6-7,5	63-67	64,9	"	7,5	80,2
S1	7,5-9,5	39-44	42,5	AG de aceite de sebo	7,3	45,4
S2	5-6,5	52-62	55,5	"	7,6	67,9
S3	"	35-39	38,2	"	7,9	50,5
S4	"	22-27	26,3	"	7,9	33,5
S5	6-7,5	63-67	64,9	"	7,9	77,0

* Todos los puntos de turbidez se midieron en una solución acuosa al 1 % del tensioactivo. Los valores dados son el rango de especificación para productos neutralizados con ácido acético o ácido fosfórico.

** Estos puntos de turbidez se midieron usando los tensioactivos no neutralizados.

Los datos muestran que la adición de ácido oleico a cada uno de los tensioactivos no iónicos aumentaba sus puntos de turbidez respectivos.

Ejemplo 2: Las muestras no neutralizadas de tensioactivo S6 (ICONOL® NP-9) se neutralizaron con diversos ácidos grasos identificados a continuación en la Tabla 2. Se midieron el pH y los puntos de turbidez acuosos al 1 % después de la neutralización con los resultados indicados a continuación en la Tabla 2.

TABLA 2

Tensioactivo	Especificaciones*		Medido**	Ácido Graso	Cambio Resultante	
	pH	Punto de Turbidez °C	Punto de Turbidez °C		pH	Punto de Turbidez °C
S6	5-8	52-56	52,2	Oleico	6,9	87,2
"	"	"	"	Cáprico	6,2	61,4
"	"	"	"	Palmítico	6,6	90,5
"	"	"	"	AG de coco	6,3	67,1

* Todos los puntos de turbidez se midieron en una solución acuosa al 1 % del tensioactivo. Los valores dados son el rango de especificación para productos neutralizados con ácido acético o ácido fosfórico.

** Estos puntos de turbidez se midieron usando los tensioactivos no neutralizados.

Se observó que la neutralización con ácidos grasos aumentaba el punto de turbidez del tensioactivo no iónico.

Ejemplo 3: Se repitió el Ejemplo 2 excepto que se emplearon combinaciones de ácido acético y ácido oleico para neutralizar una muestra no neutralizada de tensioactivo S6. Los resultados aparecen en la Tabla 3 a continuación.

TABLA 3

Tensioactivo	Cambio Resultante	
	pH	Punto de Turbidez °C
S6 neutralizado con ácido oleico:ácido acético 5:1 en peso	5,8	55,1
S6 neutralizado con ácido oleico:ácido acético 17,5:1 en peso	6,5	73,5

5 Los datos anteriores revelan que son necesarias mayores proporciones del ácido graso para conseguir un aumento en el punto de turbidez.

Ejemplo 4 (Comparativo): Se añadieron diversas cantidades de ácido oleico a una muestra comercial (ya neutralizada con ácido acético) del tensioactivo S6. No se observó un aumento en el punto de turbidez.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tensioactivo que comprende:

un tensioactivo de alcoxi catalizado con un compuesto alcalino formado en presencia de un catalizador alcalino, y una sal de:

5 dicho catalizador alcalino, y

un ácido graso que tiene de 8 a 24 átomos de carbono, en el que dicho ácido graso es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido vacénico, ácido linoleico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido erúcico y ácido lignocérico, o se obtiene a partir de al menos uno de aceite de sebo, aceite de coco, aceite de palmiste, grasas animales, aceite de oliva, grasa de manteca, aceite de maíz, aceite de linaza, aceite de cacahuete, aceite de pescado y aceite de semilla de colza; y

10

en el que el ácido graso se emplea en una cantidad suficiente para neutralizar el catalizador alcalino y dar como resultado que la composición de tensioactivo tenga un pH entre 5,5 y 8,5, y para efectuar un aumento en la temperatura del punto de turbidez del tensioactivo.

15 2. La composición de tensioactivo de la reivindicación 1, en la que dicho tensioactivo de alcoxi catalizado con un compuesto alcalino comprende el producto de reacción de un alcohol monomérico o polimérico que tiene al menos un grupo que contiene hidrógeno activo y un óxido de alquileo en presencia de dicho catalizador alcalino.

3. La composición de tensioactivo de la reivindicación 2, en la que dicho grupo que contiene hidrógeno activo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en OH, NH₂, NH y CO₂H.

20 4. La composición de tensioactivo de la reivindicación 1, en la que dicho tensioactivo de alcoxi catalizado con un compuesto alcalino comprende al menos uno de un alcoxilato de alcohol y un copolímero de bloques compuesto por unidades óxido de etileno y óxido de propileno.

5. La composición de tensioactivo de la reivindicación 1 en la que dicho tensioactivo de alcoxi catalizado con un compuesto alcalino tiene la fórmula:

25
$$R1-(EO)_m-(PO)_n-OH$$

donde R1 es un alquilo C6-C30, alqueno, hidrocarburo alicíclico o aromático, y cada m y n son independientemente entre sí números de 0 a 100 con la condición de que el total de m+n sea de 2 a 100.

30 6. La composición de tensioactivo de la reivindicación 1, en la que dicho tensioactivo de alcoxi catalizado con un compuesto alcalino comprende un copolímero de bloques comprendido por unidades óxido de etileno y óxido de propileno que tienen un peso molecular promedio en número de 500 a 15.000.

7. La composición de tensioactivo como en la reivindicación 1, que tiene un pH de 7,0 +/- 0,9.

8. La composición de tensioactivo como en la reivindicación 1, en la que se emplea el ácido graso en una cantidad suficiente para efectuar un aumento en la temperatura del punto de turbidez de dicho tensioactivo entre 2 °C y 50 °C en comparación con el tensioactivo no neutralizado y/o un tensioactivo que se ha neutralizado con ácidos no grasos.

35 9. La composición de tensioactivo como en la reivindicación 8, en la que el ácido graso se emplea en una cantidad suficiente para efectuar un aumento en la temperatura del punto de turbidez de dicho tensioactivo entre 5 °C y 35 °C.

10. El tensioactivo de la reivindicación 1, en el que dicho tensioactivo de alcoxi catalizado con un compuesto alcalino comprende al menos uno de un alcoxilato de alcohol de óxido de etileno/óxido de propileno o un copolímero de bloques compuesto por unidades óxido de etileno y/u óxido de propileno.

40 11. Un método para ajustar la temperatura del punto de turbidez de un tensioactivo incluyendo un tensioactivo de alcoxi catalizado con un compuesto alcalino formado en presencia de un catalizador alcalino que comprende añadir al tensioactivo una cantidad de un ácido graso que tiene de 8 a 24 átomos de carbono suficiente para conseguir un pH de la composición de tensioactivo de 7,0 +/- 0,9 y, de esta manera, elevar la temperatura del punto de turbidez del tensioactivo, en el que el ácido graso es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido

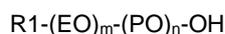
45

vacénico, ácido linoleico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido erúxico y ácido lignocérico, o se obtiene a partir de al menos uno de aceite de sebo, aceite de coco, aceite de palmiste, grasas animales, aceite de oliva, grasa de manteca, aceite de maíz, aceite de linaza, aceite de cacahuete, aceite de pescado y aceite de semilla de colza.

5 12. El método de la reivindicación 11, en el que el tensioactivo de alcoxi catalizado con un compuesto alcalino comprende el producto de reacción de un alcohol monomérico o polimérico que tiene al menos un grupo OH y un óxido de alquileo en presencia del catalizador alcalino.

13. El método de la reivindicación 11, en el que el tensioactivo de alcoxi catalizado con un compuesto alcalino comprende al menos uno de un alcoxilato de alcohol de óxido de etileno/óxido de propileno o un copolímero de bloques compuesto por unidades óxido de etileno y/u óxido de propileno.

10 14. El método de la reivindicación 11, en el que el tensioactivo de alcoxi catalizado con un compuesto alcalino tiene la fórmula:



en la que R1 es un alquilo C6-C30, alqueno, hidrocarburo alicíclico o aromático, y cada m y n son independientemente entre sí números de 0 a 100, con la condición de que el total de m+n sea de 2 a 100.

15 15. El método de la reivindicación 11, en el que el tensioactivo de alcoxi catalizado con un compuesto alcalino comprende un copolímero de bloques compuesto por unidades óxido de etileno y óxido de propileno que tienen un peso molecular promedio en número de 500 a 15.000.

20 16. El método como en la reivindicación 11, en el que el ácido graso se añade en una cantidad suficiente para aumentar la temperatura del punto de turbidez del tensioactivo entre 2 °C y 50 °C en comparación con el pH de un tensioactivo que tiene el catalizador alcalino no neutralizado presente en su interior.

17. El método como en la reivindicación 16, en el que el ácido graso se añade en una cantidad suficiente para aumentar la temperatura del punto de turbidez del tensioactivo entre 5 °C y 35 °C.

18. El método como en la reivindicación 16, en el que el ácido graso se añade en una cantidad suficiente para desactivar el catalizador alcalino y establecer un pH del tensioactivo entre 5,5 y 8,5.