

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 880**

51 Int. Cl.:

C07C 43/303 (2006.01)

C08K 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2006 E 06707434 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014 EP 1861347**

54 Título: **Nuevos acetales anfífilos**

30 Prioridad:

15.03.2005 DE 102005011720

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

30.12.2014

73 Titular/es:

**WEYLICHEM WIESBADEN GMBH (100.0%)
Kasteler Strasse 45
65203 Wiesbaden , DE**

72 Inventor/es:

LANG, FRANK-PETER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 525 880 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

Nuevos acetales anfífilos

5 Tetrametoxietano, un bis-acetal, que se obtiene mediante la reacción de glicoxal con metanol, posee un comportamiento en disolución muy interesante. En comparación, p. ej., con etanol o isopropanol, se mezcla con agua en cualquier relación de mezcla. Al mismo tiempo muestra, sin embargo, una capacidad de disolución esencialmente mayor para grasas y aceites. Así, por ejemplo, manchas de grasa y aceite son desprendidas de materiales textiles en parte igual de bien con los disolventes no polares percloroetileno o con isoalcanos (“gasolina de lavado”).

10 Por este motivo, tetrametoxietano parece adecuado para la aplicación en detergentes y productos de limpieza para materiales textiles (p. ej. en quitamanchas o potenciadores del lavado) o para superficies duras, p. ej. como sustituto de otros disolventes orgánicos tales como alcoholes monovalentes (etanol, iso-propanol), alcoholes divalentes o polivalentes (1,2-propilenglicol, glicerol), éteres, en particular glicoléteres, cetonas, ésteres oligo- y poli-alquilenglicoles (PEG 300 y PEG 400), terpenos, n- e iso-alcanos y disolventes nitrogenados tales como, p. ej., N-metilpirrolidona.

15 Disolventes de este tipo pasan a emplearse, p. ej., en detergentes líquidos, sprays para prelavado, quitamanchas, limpiadores universales, limpiadores de vidrio o limpiadores especiales, p. ej., en el sector del automóvil.

Además, es imaginable el empleo de tetrametoxietano como sustituto de percloroetileno “PER” o de disolventes hidrocarbonados “KWL” en la limpieza química.

20 A pesar de su buena capacidad de disolución de grasas y aceites, en casos especiales puede ser necesaria una capacidad de disolución todavía mejor para sustancias no polares y, por consiguiente, un carácter no polar más fuerte del disolvente.

Esto se hace posible mediante el intercambio de los grupos metilo del tetrametoxietano por radicales alquilo más largos, haciendo reaccionar glicoxal con alcoholes de cadena larga tales como, p. ej., etanol, propanol o butanol, y accediendo de esta manera a tetraetoxietano, tetrapropoxietano o a tetrabutoxietano.

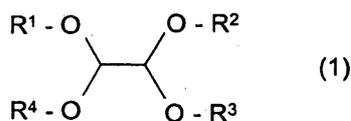
25 Isooctanol son conocidos. Lo desventajoso de estos bis-acetales simétricos es, sin embargo, la decreciente solubilidad en agua con la longitud creciente de la cadena de C.

Acetales de glicoxal con alcoholes de cadena larga son conocidos a partir de los documentos EP 1 460 052, US 2 194 405, GR 559 362 y US 5 191 127. Sin embargo, todos estos acetales están constituidos simétricamente.

30 En el documento EP 1 184 418 se reivindican líquidos acuosos que contienen diversos monoacetales o bis-acetales. Sin embargo, en los ejemplos no se describen concretamente acetales abiertos, sino sólo acetales cíclicos a base de trimetilolpropano. Además, en todos los casos se trata de mono-acetales.

35 La misión de la presente invención es, por consiguiente, proporcionar bis-acetales del glicoxal que posean una capacidad de disolución de grasas y aceites o bien de disolventes orgánicos no polares todavía mejor que los glicoxal-acetales conocidos, sin experimentar al mismo tiempo una disminución clara de su solubilidad en agua. Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que compuestos de la fórmula (1) indicada más abajo disponen de propiedades anfífilas que son equiparables a las de los tensioactivos habituales.

Objeto de la invención son acetales anfífilos de la fórmula (1)



en donde R¹ significa n-alquilo C₈-C₂₂ o iso-alquilo C₉-C₂₂,

R^2 y R^4 , independientemente uno de otro, significan alquilo C_1-C_7 o tienen el mismo significado que R^1 , y R^3 significa alquilo C_1-C_7 .

5 En el caso del significado de R^1 , se prefieren n-alquilo $C_{10}-C_{18}$, n-alquilo $C_{12}-C_{16}$, así como iso-alquilo $C_{11}-C_{15}$ e iso-alquilo $C_{13}-C_{15}$. Como alquilo C_1-C_7 entra en consideración preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo.

De los compuestos de la fórmula 1 se prefieren los siguientes grupos de compuestos:

Compuestos de la fórmula 1, en donde R^1 significa n-alquilo C_8-C_{22} , preferiblemente n-alquilo $C_{10}-C_{18}$, en particular n-alquilo $C_{12}-C_{16}$ o iso-alquilo C_9-C_{22} , preferiblemente iso-alquilo $C_{11}-C_{15}$, en particular iso-alquilo $C_{13}-C_{15}$, y R^2 , R^3 y R^4 significan alquilo C_1-C_7 .

10 Compuestos de la fórmula 1, en donde R^1 y R^2 significan n-alquilo C_8-C_{22} , preferiblemente n-alquilo $C_{10}-C_{18}$, en particular n-alquilo $C_{12}-C_{16}$ o iso-alquilo C_9-C_{22} , preferiblemente iso-alquilo $C_{11}-C_{15}$, en particular iso-alquilo $C_{13}-C_{15}$, y R^3 y R^4 significan alquilo C_1-C_7 .

15 Compuestos de la fórmula 1, en donde R^1 y R^2 significan n-alquilo C_8-C_{22} , preferiblemente n-alquilo $C_{10}-C_{18}$, en particular n-alquilo $C_{12}-C_{16}$ o iso-alquilo C_9-C_{22} , preferiblemente iso-alquilo $C_{11}-C_{15}$, en particular iso-alquilo $C_{13}-C_{15}$, y R^3 y R^4 significan alquilo C_1-C_7 .

Compuestos de la fórmula 1, en donde R^1 y R^4 significan n-alquilo C_8-C_{22} , preferiblemente n-alquilo $C_{10}-C_{18}$, en particular n-alquilo $C_{12}-C_{16}$ o iso-alquilo C_9-C_{22} , preferiblemente iso-alquilo $C_{11}-C_{15}$, en particular iso-alquilo $C_{13}-C_{15}$, y R^2 y R^3 significan alquilo C_1-C_7 .

20 Los compuestos de la fórmula 1 se pueden preparar según métodos en sí conocidos de la acetalación a partir de glioxal y los alcoholes de las fórmulas R^1OH , R^2OH , R^3OH y R^4OH . La acetalación tiene lugar preferiblemente en presencia de una pequeña cantidad de un catalizador de carácter ácido.

En calidad de alcoholes de cadena larga entran en consideración, p. ej., alcoholes grasos naturales o alcoholes sintéticos del tipo de los oxo-alcoholes, alcoholes Ziegler o alcoholes Guerbet.

25 En calidad de catalizadores de carácter ácido entran en consideración tanto ácidos de Lewis como de Brönstedt, por ejemplo sulfato de zirconio, ácido sulfúrico, ácido metilsulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido tricloroacético, ácido oxálico o intercambiadores de iones de carácter ácido.

30 El glioxal empleado se presenta preferiblemente en forma de una disolución acuosa, utilizando convenientemente las disoluciones acuosas técnicas habituales con un contenido en glioxal de 20 a 60, preferiblemente 30 a 50% en peso. Sin embargo, también es posible emplear para la acetalación glioxal cristalino como trímero con dos moles de agua cristalina.

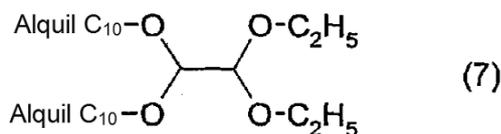
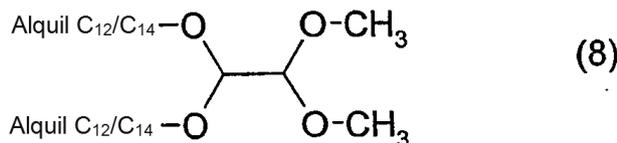
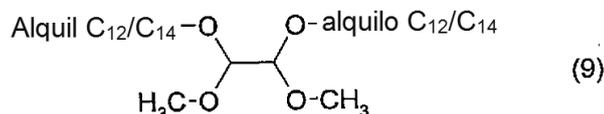
En función del tipo de alcohol, puede ser ventajoso llevar a cabo la acetalación en un disolvente orgánico inerte aprótico. Con el fin de desplazar el equilibrio de la reacción en dirección a la acetalación, el agua de reacción que resulta se separa por destilación de manera azeotrópica.

35 Los compuestos de la fórmula 1 se pueden preparar, por ejemplo, acetalandos glioxal con una mezcla a base de un alcohol de cadena larga y un alcohol de cadena corta. En función de que el bis-acetal resultante deba contener uno, dos o tres radicales lipófilos de cadena larga, el alcohol de cadena larga y el alcohol de cadena corta se emplean en las relaciones molares 1:3 ó 1:1 ó 3:1.

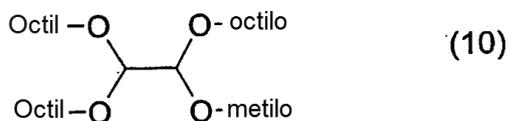
La acetalación de acuerdo con la invención de glioxal puede llevarse a cabo con un exceso de los alcoholes R^1OH , R^2OH , R^3OH y R^4OH .

40 Compuestos de la fórmula 1, en donde R^1 y R^4 significan en cada caso un radical alquilo de cadena larga, y R^2 y R^3 significan en cada caso alquilo C_1-C_7 , también se pueden preparar de manera que primeramente se acetala por completo glioxal con un único alcohol. El bis-acetal, así resultante, se hace reaccionar luego conforme al documento EP-0 847 976 de nuevo con glioxal, obteniéndose el glicoxal-monoacetal. Éste se hace reaccionar de nuevo entonces con otro alcohol para dar el glioxal bis-acetal asimétrico.

45 Otra posibilidad para la preparación de compuestos de la fórmula 1 consiste en la transacetalación de un glioxal-bisacetal con alcoholes de cadena larga. Así, p. ej., partiendo de tetrametoxietano, del bis-acetal del glioxal con

Fórmula (7): 1,1-di-alcoxi C₁₀-2,2-dietoxi-etanoFórmula (8): 1,1-di-alcoxi C_{12/14}-2,2-dimetoxi-etano

5

Fórmula (9): 1-metoxi-1-alcoxi C_{12/14}-2-metoxi-2-alcoxi C_{12/14}-etanoFormula (10): 1,1,2-tri-alcoxi C₈-2-metoxi-etano

10 En función del procedimiento para la preparación, los acetales deseados no resultan en forma pura, sino en forma de mezclas de diferentes acetales. Así, p. ej., en la síntesis de 1,1-di-alcoxi C_{12/14}-2,2-dimetoxi-etano de la fórmula 8 pueden resultar como productos secundarios 1-alcoxi C_{12/14}-1,2,2-trimetoxi-etano y 1,1,2-tri-alcoxi C_{12/14}-2-metoxi-etano.

15 Los acetales anfífilos arriba descritos pueden emplearse en los siguientes sectores: como tensioactivos, emulsionantes, demulsionantes, dispersantes, agentes humectantes, espumantes y antiespumantes, como detergentes y productos de limpieza en baños de tratamiento acuosos para materiales textiles y para superficies duras a base de un metal barnizado o no barnizado, acero noble, vidrio, materiales sintéticos, linóleo, material cerámico, porcelana, gres, material en rocas, madera, hormigón, enlucido, barro cocido o arcilla; en la limpieza química como agente de limpieza base o en forma de agentes desprendedores o potenciadores de la limpieza; en la industria textil en calidad de agentes de igualación o como agentes para la tinción a fondo durante la tinción de

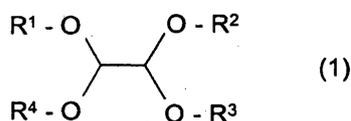
20 materiales textiles, como emulsionantes, como agentes humectantes, como componentes de agentes de encolado y como agentes deslizantes, p. ej., durante la hilatura o tejeduría; como agentes avivantes para materiales textiles, para modificar la estructura de la superficie, p. ej., en relación con el tacto, suavidad, lisura, hidrofilia e hidrofobia; en calidad de agentes antiestáticos para fibras sintéticas y materiales sintéticos; como componente de agentes y aceites deslizantes y lubricantes; como componentes de coadyuvantes en el tratamiento de metales, p. ej., en aceites de perforación, de rodillos y de corte; en agentes fitoprotectores como emulsionantes, agentes humectantes y adyuvantes para insecticidas, fungicidas, herbicidas; en el apresto de cuero y de pieles como agente humectante y detergente o en mezcla con aceites como agente engrasante (lubricante); como aditivo en la producción de papel al igual que también en el reciclaje de papel, p. ej., para el destintado; como emulsionante en la polimerización en emulsión, p. ej., de poli(cloruro de vinilo), caucho de estireno-butadieno (SBR), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS);

30 como estabilizador de la suspensión en la polimerización en suspensión; en preparados de pigmentos como coadyuvante, p. ej., en la molienda o en la dispersión de pigmentos de color inorgánicos y orgánicos; como aditivos en pinturas y barnices, p. ej., como solubilizante, para la mejor humectación de las superficies a barnizar, para la

5 modificación reológica de las formulaciones, como agente de igualación y como coadyuvante de igualación; en cosméticos, p. ej., como emulsionante para la producción de emulsiones de agua en aceite y de aceite en agua; como aditivos en la flotación para la obtención de minerales; en materiales de construcción tales como cemento, hormigón, yeso, p. ej., como licuadores o como formadores de poros de aire; para la preparación de emulsiones de asfalto, p. ej., como inductores de la adherencia; como aditivos en la extracción primaria y secundaria de petróleo, p. ej., como disociadores de la emulsión/demulsionantes para la separación de agua a partir de aceite bruto o como aditivo al agua de anegación para aumentar el rendimiento de aceite bruto; y como aditivos de carburantes.

REIVINDICACIONES

1. Acetales anfífilos de la fórmula (1)



en donde R¹ significa n-alquilo C₈-C₂₂ o iso-alquilo C₉-C₂₂,

- 5 R² y R⁴ significan alquilo C₁-C₇ o tienen el mismo significado que R¹, y R³ significa alquilo C₁-C₇.
2. Compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1, caracterizados por que R¹ significa n-alquilo C₁₀-C₁₈ o iso-alquilo C₁₁-C₁₅, R² y R⁴ significan alquilo C₁-C₇ o tienen el mismo significado que R¹, y R³ significa alquilo C₁-C₇.
3. Compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1, caracterizados por que R¹ significa n-alquilo C₁₂-C₁₆ o iso-alquilo C₁₃-C₁₅, R² y R⁴ significan alquilo C₁-C₇ o tienen el mismo significado que R¹, y R³ significa alquilo C₁-C₇.
- 10 4. Compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1, caracterizados por que R¹ significa n-alquilo C₈-C₂₂ o iso-alquilo C₉-C₂₂, y R², R³ y R⁴ significan alquilo C₁-C₇.
5. Compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1, caracterizados por que R¹ significa n-alquilo C₁₀-C₁₈ o iso-alquilo C₁₁-C₁₅, y R², R³ y R⁴ significan alquilo C₁-C₇.
- 15 6. Compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1, caracterizados por que R¹ significa n-alquilo C₁₂-C₁₆ o iso-alquilo C₁₃-C₁₅, y R², R³ y R⁴ significan alquilo C₁-C₇.
7. Compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1, caracterizados por que R¹ y R² significan n-alquilo C₈-C₂₂ o iso-alquilo C₉-C₂₂, y R³ y R⁴ significan alquilo C₁-C₇.
8. Compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1, caracterizados por que R¹ y R² significan n-alquilo C₁₀-C₁₈ o iso-alquilo C₁₁-C₁₅, y R³ y R⁴ significan alquilo C₁-C₇.
- 20 9. Compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1, caracterizados por que R¹ y R² significan n-alquilo C₁₂-C₁₆ o iso-alquilo C₁₃-C₁₅, y R³ y R⁴ significan alquilo C₁-C₇.
10. Compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1, caracterizados por que R¹ y R⁴ significan n-alquilo C₈-C₂₂ o iso-alquilo C₉-C₂₂, y R² y R³ significan alquilo C₁-C₇.
- 25 11. Compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1, caracterizados por que R¹ y R⁴ significan n-alquilo C₁₀-C₁₈ o iso-alquilo C₁₁-C₁₅, y R² y R³ significan alquilo C₁-C₇.
12. Compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1, caracterizados por que R¹ y R⁴ significan n-alquilo C₁₂-C₁₆ o iso-alquilo C₁₃-C₁₅, y R² y R³ significan alquilo C₁-C₇.
13. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 como tensioactivos, demulsionantes, dispersantes, agentes humectantes, espumantes o antiespumantes.
- 30 14. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 como detergentes y productos de limpieza en baños de tratamiento acuosos para materiales textiles y para superficies duras a base de un metal barnizado o no barnizado, acero noble, vidrio, materiales sintéticos, linóleo, material cerámico, porcelana, gres, material en rocas, madera, hormigón, enlucido, barro cocido o arcilla.
- 35 15. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 en la limpieza química como agente de limpieza base o en agentes desprendedores o potenciadores de la limpieza.

16. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 en calidad de agentes de igualación y agentes para la tinción a fondo durante la tinción de materiales textiles, como emulsionantes, como agentes humectantes, como componente de agentes de encolado y como agentes deslizantes en la hilatura o tejedura.
- 5 17. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 como agentes avivantes para materiales textiles.
18. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 en calidad de agentes antiestáticos para fibras sintéticas y materiales sintéticos.
19. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 como componente de agentes y aceites deslizantes y lubricantes.
- 10 20. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 como componente de agentes para el tratamiento de metales.
21. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 como emulsionantes, agentes humectantes o adyuvantes en agentes fitoprotectores.
- 15 22. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 como agentes humectantes y detergentes en el apresto de cuero y de pieles o como agentes engrasantes en mezcla con aceites.
23. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 en la producción de papeles o en el reciclaje de papel.
24. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 como emulsionante en la polimerización en emulsión o en suspensión.
- 20 25. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1, como coadyuvantes en preparados de pigmentos.
26. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 como aditivos en pinturas y barnices.
27. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 como emulsionante en cosméticos.
28. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 como aditivo en la flotación de minerales.
- 25 29. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 como licuadores o como formadores de poros de aire en materiales de construcción.
- 30 30. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 tales como inductores de la adherencia en emulsiones de asfalto.
31. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 como aditivo en la extracción primaria o secundaria de petróleo.
- 30 32. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 como aditivo en carburantes.
33. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 en sistemas acuosos con un valor del pH ácido, neutro o alcalino.
- 35 34. Uso de los compuestos de la fórmula 1 según la reivindicación 1 en formulaciones que contienen disolventes orgánicos.