

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 596**

51 Int. Cl.:

C07H 15/04 (2006.01)

A61K 31/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2005 E 05005427 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 1589022**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de una mezcla que contiene alcoholes grasos y eter-alcoxilato de APG**

30 Prioridad:

23.03.2004 DE 102004014013

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

17.03.2015

73 Titular/es:

**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**BEHLER, ANSGAR;
SCHMID, KARL HEINZ;
NEUSS, MICHAEL y
ESKUCHEN, RAINER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 531 596 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

Procedimiento para la obtención de una mezcla que contiene alcoholes grasos y éter-alcoxilato de APG

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una mezcla que contiene uno o varios alcoholes grasos diferentes y éter-carboxilato de APG.

5 Los éter-carboxilatos de APG son agentes tensioactivos conocidos por el estado de la técnica. Éter-carboxilato de APG es la abreviatura de éter-carboxilato de alquilpoliglicósido o éter-carboxilato de alquenilpoliglicósido. Los éter-carboxilatos de APG son obtenibles derivatizándose APG (APG representa alquilpoliglicósido o alquenilpoliglicósido) en uno o varios grupos OH del resto poliglicósido de APG, haciéndose reaccionar este o estos grupos OH en cada caso con una molécula de ácido ω -carboxílico halogenado o una sal o un éster para dar un éter, y transformándose el grupo ácido carboxílico del ácido ω -carboxílico halogenado en un grupo carboxilato.

El APG, a partir del cual se pueden obtener éter-carboxilatos de APG del modo descrito, se denomina "el APG que sirve como base para el éter-carboxilato de APG". Los substituyentes del éter-carboxilato de APG, que se derivan del ácido ω -carboxílico halogenado, se denominan "grupos éter-carboxilo".

15 El número de grupos éter-carboxilo que porta una molécula de éter-carboxilato de APG, es distinto de éter-carboxilato de APG en una muestra determinada, y está determinado por la obtención. En una determinada muestra de éter-carboxilato de APG, con una determinada media estadística de grupos éter-carboxilo por cada molécula de éter-carboxilato de APG, el número de grupos éter-carboxilo por molécula de éter-carboxilato de APG oscila de molécula a molécula.

20 Habitualmente, los éter-carboxilatos de APG no son sustancias puras, ya que en una misma muestra de sustancias se presentan habitualmente diversos restos alcohol graso, diferentes longitudes de cadena de restos poliglicósido, y grados de substitución con grupos éter-carboxilato de diferente magnitud. Si en singular se habla de éter-carboxilato de APG, esto no significa que se presente una sustancia pura.

Se pueden describir APG mediante la siguiente fórmula (I):



25 en la que R^1 representa un resto alquilo o un resto alquenilo, preferentemente con 4 a 22 átomos de carbono, G representa un resto sacárico preferentemente con 5 o 6 átomos de carbono, y p representa un número preferentemente de 1 a 10. Los APG se pueden obtener según procedimientos habituales. La obtención de APG se describe, por ejemplo, en la publicación de Biermann et al. en Starch/Stärke 45, 281 (1993), y en la publicación de B. Salka en Cosm. Toil. 108, 89 (1993), y en la publicación de J. Kahre et al. en SÖFW-Journal Heft 8, 598 (1955).

30 En la obtención de APG se emplea en general el alcohol graso en exceso, y tras la reacción se elimina completamente del producto mediante destilación, o bien su contenido en la mezcla de productos se reduce mediante destilación. El "APG crudo" contiene habitualmente aún un 50 a un 80 % de alcohol graso, de modo aproximado, tras la reacción, antes de la destilación.

35 La obtención de éter-carboxilato de APG se puede efectuar mediante reacción de APG con ácidos ω -carboxílicos halogenados en medio alcalino. Ya que APG en estado fundido presentan viscosidades muy elevadas, habitualmente se añaden disolventes apropiados en la reacción. En general se emplean disolventes orgánicos, apróticos, de modo que se evita una hidrólisis de ácidos carboxílicos halogenados, o bien sus sales o ésteres. En la WO 97/42299 se describe la reacción con tolueno como disolvente.

40 La WO 02/090369 da a conocer un procedimiento para la obtención de éter-carboxilato de APG mediante la reacción de APG con un ácido ω -carboxílico halogenado, su sal o éster en disolución acuosa.

La WO 03/043725 da a conocer mezclas de APG y alcoholes grasos y su empleo.

La presente invención toma como base la tarea de poner a disposición un nuevo procedimiento para la obtención de éter-carboxilato de APG.

Esta tarea se soluciona mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

5 En este caso, los contraiones para los aniones de éter-carboxilato de APG son preferentemente cationes metálicos alcalinos, de modo especialmente preferente cationes sodio.

Este procedimiento es un objeto de la presente invención. Se llama procedimiento según la invención.

Una forma de ejecución de la invención es el procedimiento según la invención, ascendiendo la fracción de éter-carboxilato de APG en la mezcla contenida a un 10 hasta un 90 % en peso, preferentemente a un 20 hasta un 80 % en peso, de modo especialmente preferente a un 20 hasta un 60 %.

10 Otra forma de ejecución de la invención es el procedimiento según la invención, ascendiendo la fracción de alcoholes grasos en la mezcla contenida a un 20 hasta un 80 % en peso, de modo especialmente preferente a un 40 hasta un 80 % en peso.

Otra forma de ejecución de la invención es el procedimiento según la invención, teniendo el APG que sirve como base para el éter-carboxilato de APG la fórmula (I)

15
$$R^1O-[G]_p \text{ (I),}$$

20 en la que R^1 representa un resto alquilo o un resto alquenilo, preferentemente con 4 a 22 átomos de carbono, preferentemente con 8 a 18 átomos de carbono (R^1 es preferentemente una mezcla de restos hexadecilo y restos octadecilo), G representa un resto sacárico con 5 o 6 átomos de carbono (son preferentes restos sacáricos G derivados de aldosas o cetosas con 5 a 6 átomos de carbono, de modo especialmente preferente, G es derivado de glucosa), y p representa un número de 1 a 10 (preferentemente 1,1 a 3).

25 El índice p en la fórmula (I) indica el grado de oligomerización (OP), es decir, la distribución de mono- y oligoglicósidos, y representa un número entre 1 y 10. Mientras que p en un compuesto dado tiene que ser siempre un número entero, y en este caso puede adoptar sobre todo los valores $p = 1$ a 6, el valor p para un oligoglicósido de alquilo determinado es una magnitud matemática determinada por vía analítica, que representa casi siempre un número fraccionario. Preferentemente se emplean APG con un grado de oligomerización medio p de 1,1 a 3,0. Desde el punto de vista técnico de aplicación son preferentes aquellos APG cuyo grado de oligomerización es menor que 1,7, y se sitúa en especial entre 1,2 y 1,4.

30 Otra forma de ejecución de la invención es el procedimiento según la invención, conteniendo la mezcla incluida como alcoholes grasos una mezcla constituida por alcoholes grasos con 8 a 20 átomos de carbono, preferentemente alcoholes grasos con 14 a 20 átomos de carbono.

Una forma de ejecución de la invención es el procedimiento según la invención, efectuándose la reacción en presencia de una base (preferentemente hidróxido sódico o hidróxido potásico, de modo especialmente preferente hidróxido sódico).

35 Otra forma de ejecución de la invención es el procedimiento según la invención, siendo el ácido ω -carboxílico halogenado, la sal de un ácido ω -carboxílico halogenado o el éster de un ácido ω -carboxílico halogenado un compuesto con 2 a 10, preferentemente 2 a 6, de modo especialmente preferente 2 átomos de carbono (es especialmente preferente monocloroacetato sódico).

Otra forma de ejecución de la invención es el procedimiento según la invención, ascendiendo la fracción de d (es decir, alcoholes grasos) a un 40 hasta un 80 % en peso, referido a la suma de c y d).

40 Otra forma de ejecución de la invención es el procedimiento según la invención, siendo la proporción molar de compuesto seleccionado a partir del grupo constituido por un ácido ω -carboxílico halogenado, la sal de un ácido ω -

carboxílico halogenado y el éster de un ácido ω -carboxílico halogenado, y el APG que sirve como base para el éter-carboxilato de APG, un 0,5 respecto a 1 hasta 3,5 respecto a 1, preferentemente 1 respecto a 1 hasta 2,5 respecto a 1.

Otra forma de ejecución de la invención es el procedimiento según la invención, efectuándose la reacción a 50 hasta 130°C, preferentemente a 80 hasta 110°C.

- 5 Otra forma de ejecución de la invención es el procedimiento según la invención, efectuándose la reacción sin disolvente (excepto los alcoholes grasos d presentes).

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de éter-carboxilato de APG, que comprende

- a) El procedimiento según la invención, y
- b) La eliminación de alcoholes grasos de la mezcla,

- 10 efectuándose la eliminación de alcoholes grasos de la mezcla preferentemente mediante destilación.

Sorprendentemente se descubrió que la reacción de APG con un compuesto seleccionado a partir del grupo constituido por un ácido ω -carboxílico halogenado, la sal de un ácido ω -carboxílico halogenado y el éster de un ácido ω -carboxílico halogenado, también es posible sin adición de agua u otros disolventes, si el APG se emplea como mezcla que contiene el APG y uno o varios alcoholes grasos diferentes. En este caso se emplea preferentemente el denominado "APG crudo", que se produce en la obtención de APG antes de la eliminación por destilación del alcohol graso, y que contiene preferentemente un 50 a un 80 % en peso de alcohol graso. En este caso se ha mostrado que casi exclusivamente el APG con el compuesto seleccionado a partir del grupo constituido por un ácido ω -carboxílico halogenado, la sal de un ácido ω -carboxílico halogenado y el éster de un ácido ω -carboxílico halogenado, reacciona para dar éter-carboxilato de APG, y el alcohol graso se produce en la reacción casi sin modificación o completamente sin modificación.

- 20 Una ventaja del procedimiento según la invención para la obtención de éter-carboxilato de APG es que se puede emplear el APG crudo de la obtención de APG sin tener que eliminar previamente el alcohol graso. Además no se requieren disolventes.

La mezcla obtenible conforme al procedimiento según la invención se puede emplear como agente tensioactivo en preparados de superficie activa, como por ejemplo detergentes y agentes de lavado, limpiadores domésticos, así como preparados cosméticos y/o farmacéuticos. Estos preparados tensioactivos pueden contener como agentes auxiliares y aditivos adicionales ceras de brillo nacarado, generadores de consistencia, agentes espesantes, agentes reengrasantes, estabilizadores, compuestos de silicona, grasas, ceras, lecitinas, fosfolípidos, antioxidantes, desodorantes, antitranspirantes, agentes anticasma, agentes de hinchamiento, inhibidores de tirosina, agentes hidrótrofos, solubilizadores, agentes conservantes, esencias, colorantes, otros agentes tensioactivos y similares. Como preparados cosméticos y/o farmacéuticos entran en consideración, a modo de ejemplo, agentes para el cuidado bucal y dental, champúes, lociones capilares, baños de espuma, baños de ducha, cremas, geles, lociones, disoluciones alcohólicas y/o acuoso/alcohólicas, y emulsiones.

Las mezclas que contienen éter-carboxilato de APG y uno o varios alcoholes grasos diferentes son apropiadas para las aplicaciones que se dan a conocer en la WO 03/043725 para las mezclas según la WO 03/043725. En especial, estas son aplicaciones en formulaciones cosméticas o farmacéuticas.

Ejemplos

Los datos en % en los ejemplos son % en peso

Para los ejemplos se empleó APG con 16/18 átomos de carbono. Este es un APG que se obtiene mediante la reacción de glucosa con alcohol graso con 14/20 átomos de carbono. El alcohol graso con 14/20 es una mezcla de diferentes alcoholes grasos con la siguiente composición:

alcohol graso con 14 átomos de carbono máx. 3 %

alcohol graso con 16 átomos de carbono 45-55 %

alcohol graso con 18 átomos de carbono 45-55 %

alcohol graso con 20 átomos de carbono max 3 %

El contenido residual en alcohol graso en el APG con 16/18 átomos de carbono ascendía a un 59,5 %.

5 **Ejemplo 1: obtención de éter-carboxilato de APG con 16/18 átomos de carbono**

10 En un recipiente de reacción se añadieron 749,1 g de APG con 16/18 átomos de carbono con contenido residual en alcohol graso (como anteriormente) de un 78 % (0,33 moles) y 22,4 g de micro-comprimidos de hidróxido sódico (0,56 moles) a una temperatura de 85°C. A continuación se añadieron bajo agitación en porciones 65,3 g de cloroacetato sódico (0,56 moles) durante un intervalo de tiempo de 4 horas. Después de 3 horas de tiempo de reacción posterior y con la consecución de la cantidad teórica de cloruro liberado (2,32 % de Cl), la reacción había finalizado.

Se determinaron los siguientes datos analíticos:

- contenido en alcohol graso en el éter-carboxilato de APG: 64,5 %
- contenido en NaCl: 3,6 %
- APG no transformado en la mezcla de productos: 5,50 % (esto corresponde a una conversión de un 72,1 %)

15 **Ejemplo 2: obtención de éter-carboxilato de APG con 16/18 átomos de carbono**

20 En un recipiente de reacción se añadieron 500,0 g de APG con 16/18 átomos de carbono con un contenido residual en alcohol graso (como anteriormente) de un 64,1 % (0,37 moles) y 19,1 g de micro-comprimidos de hidróxido sódico (0,48 moles) a una temperatura de 115°C. A continuación se añadieron bajo agitación 55,7 g de cloroacetato sódico (0,48 moles). Después de 4 horas de tiempo de reacción posterior y con la consecución de la cantidad teórica de cloruro liberado (2,94 % de Cl), la reacción había finalizado.

Se determinaron los siguientes datos analíticos:

- contenido en alcohol graso en el éter-carboxilato de APG: 53,0 %
- contenido en NaCl: 4,8 %
- APG no transformado en la mezcla de productos: 6,6 % (esto corresponde a una conversión de un 78,8 %)

25 **Ejemplo 3: obtención de éter-carboxilato de APG con 16/18 átomos de carbono**

30 En un recipiente de reacción se añadieron 483,4 g de APG con 16/18 átomos de carbono (0,4 moles) con un contenido en alcohol graso de un 59,5 % y 27,2 g de micro-comprimidos de hidróxido sódico (0,68 moles) a una temperatura de 100°C. A continuación se añadieron bajo agitación en porciones 79,2 g de cloroacetato sódico (0,68 moles) durante un intervalo de tiempo de 4 horas. Después de 3 horas de tiempo de reacción posterior y con la consecución de la cantidad teórica de cloruro liberado (3,95 % de Cl), la reacción había finalizado.

Se determinaron los siguientes datos analíticos:

- contenido en alcohol graso en el éter-carboxilato de APG: 52,2 %
- contenido en NaCl: 6,5 %
- APG no transformado en la mezcla de productos: 5,0 % (esto corresponde a una conversión de un 85 %)

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la obtención de una mezcla que contiene

a) éter-carboxilato de APG y

b) uno o varios alcoholes grasos diferentes,

5 que comprende la reacción de una mezcla de partida que contiene

c) el APG que sirve como base para el éter-carboxilato de APG (APG representa poliglicósido de alquilo o poliglicósido de alquenilo), y

d) uno o varios alcoholes grasos diferentes,

10 con un compuesto seleccionado a partir del grupo constituido por ácido ω -carboxílico halogenado, la sal de un ácido ω -carboxílico halogenado y el éster de un ácido ω -carboxílico halogenado, ascendiendo la fracción de d (es decir, alcoholes grasos) a un 10 hasta un 80 % en peso, referida a la suma de c y d.

2.- El procedimiento según la reivindicación 1, teniendo el APG que sirve como base para el éter-carboxilato de APG la fórmula (I)



15 en la que

R^1 representa un resto alquilo o un resto alquenilo con 4 a 22 átomos de carbono,

G representa un resto sacárico con 5 o 6 átomos de carbono, y

p representa un número de 1 a 10.

3.- El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, efectuándose la reacción en presencia de una base.

20 4.- El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, siendo el ácido ω -carboxílico halogenado, la sal de un ácido ω -carboxílico halogenado o el éster de un ácido ω -carboxílico halogenado un compuesto con 2 a 10 átomos de carbono.

25 5.- El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, seleccionándose la proporción molar de compuesto seleccionado a partir del grupo constituido por un ácido ω -carboxílico halogenado, la sal de un ácido ω -carboxílico halogenado y el éster de un ácido ω -carboxílico halogenado, y el APG que sirve como base para el éter-carboxilato de APG, de 0,5 respecto a 1 hasta 3,5 respecto a 1.

6.- El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, efectuándose la reacción sin disolvente (aparte de los alcoholes grasos d presentes).

7.- Un procedimiento para la obtención de éter-carboxilato de APG que comprende

30 a) el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, y

b) la eliminación de alcoholes grasos de la mezcla.