

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 206**

51 Int. Cl.:

C07D 493/04 (2006.01)

C11D 1/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2010** **E 10192581 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015** **EP 2343301**

54 Título: **Derivados de isosorbide aniónicos y sus usos (II)**

30 Prioridad:

05.12.2009 EP 09015093

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

16.07.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BREFFA, CATHERINE;
RATHS, HANS-CHRISTIAN y
BEHLER, ANSGAR**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 541 206 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

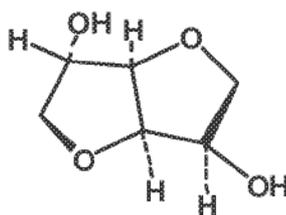
Derivados de isosorbide aniónicos y sus usos (II)

5 La presente solicitud es pertinente a derivados específicos aniónicos de isosorbide, y sus usos en productos para el hogar, tales como detergentes, o en aplicaciones cosméticas. Preferiblemente, los compuestos se utilizan en aplicaciones de limpieza personales, detergentes y detergentes para lavado manual de vajillas.

10 Los surfactantes aniónicos más ampliamente utilizados en composiciones de limpieza son sulfatos de alquilo, sulfatos de polioxietileno alquilo y sulfonatos de alquil benceno. Estos compuestos son conocidos por tener buena formación de espuma y poder de limpieza. Debido a su dureza, sin embargo, no son deseables como componentes para composiciones de limpieza aplicados tópicamente a la piel humana y el cabello. Su efecto perjudicial, sobre todo cuando está involucrada piel joven, sensible o dañada, ha sido objeto de estudio intenso durante muchos años.

Por otro lado surfactantes más suaves frecuentemente sufren de la desventaja que no proveen una alta actividad de formación de espuma, la cual es muy importante para el consumidor. Por lo tanto, hay una necesidad largamente sentida por productos que no solamente sean muy suaves, sino que también posean un excelente poder espumante.

Isosorbide (o 1,4: 3,6-dianhidrosorbitol, véase fórmula a continuación) es el anhídrido de sorbitol:

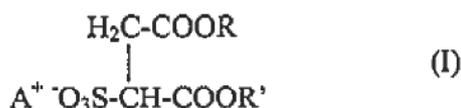


15 Al calentar sorbitol por ejemplo, con ácido sulfúrico o clorhídrico concentrado, se eliminan dos moléculas de agua con la formación de isosorbide. Hasta ahora, estos compuestos también son conocidos generalmente como dianhidrohexitoles (incluyendo además de isosorbide también los isómeros isomanide e isoidide).

20 Son conocidos ciertos derivados de isosorbide, especialmente ésteres o éteres de los mismos. Adicionalmente, es conocido el uso de ciertos derivados de isosorbide como aditivos en diversas aplicaciones, tales como composiciones detergentes, limpiadoras o cosméticas, La US 2002/0174596 A1 divulga diversos éteres de isosorbide como detergente para combustibles. La WO 01/0191949 A1 describe dimetil-isosorbide como un componente de una composición limpiadora personal. La US 2004/241099 A1 divulga composiciones farmacéuticas espumantes que contienen solventes específicos y un surfactante como sistema de suministro de espuma. El solvente puede comprender dimetil isosorbides y se divulgan sulfosuccinatos como surfactantes. Pero no hay divulgación de sulfosuccinatos de isosorbide.

30 Era un objeto de la presente invención encontrar nuevos aditivos, útiles en los detergentes y limpiadores, con base en la química de isosorbide. Se encontró que ciertos derivados aniónicos de isosorbide podrían ser utilizados con ventaja en detergentes, limpiadores y productos relacionados, y lo más preferiblemente en aplicaciones de limpieza personales.

La presente solicitud es pertinente a una primera realización con derivados de isosorbide de acuerdo con la fórmula general (I):

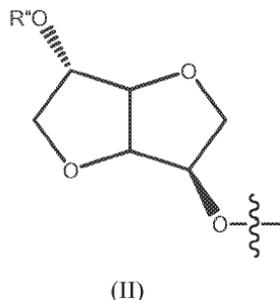


35 en donde R y R' independientemente uno de otro representan una unidad estructural de isosorbide o un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo con 6 a 22 átomos de carbono, y A representa hidrógeno, un metal alcalino, amonio o un alquilamonio, con la condición de que al menos un grupo R o R' es un grupo isosorbide.

Los compuestos de acuerdo con la fórmula (I) son mono o diésteres de sulfosuccinato de isosorbide. Los sulfosuccinatos como tales son compuestos bien conocidos, y en la GB 1,523,644 se describe una amplia variedad incluyendo su síntesis. La síntesis de sulfosuccinatos tiene lugar, por ejemplo, haciendo reaccionar anhídrido

maleico en presencia de catalizadores ácidos junto con el componente alcohol. Subsecuentemente, a través de la adición de sulfito de hidrógeno o sulfito de sodio se presenta la transformación en los ésteres de sulfosuccinato.

El grupo isosorbide está representado por la fórmula (II):



- 5 en donde uno de los grupos hidroxilo del esqueleto de isosorbide está vinculado con al menos uno de los grupos de ácido carboxílico en los sulfosuccinatos a través de un enlace éster. R'' representa bien sea un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo o alqueno que tiene de 1 a 22 átomos de carbono.

10 Los sulfosuccinatos de acuerdo con la invención pueden ser esterificados en ambos grupos de ácido carboxílico con una unidad estructural de isosorbide, pero preferiblemente solamente uno de los grupos R o R' en la fórmula general (I) representa tal grupo (II). Se prefiere que, además de un éster de isosorbide requerido, los compuestos de acuerdo con la fórmula (I) contengan bien sea un grupo de ácido carboxílico libre (R o R' representa un átomo de hidrógeno), o un éster de alquilo o alqueno de cadena larga, teniendo R o R' de 6 a 22 átomos de carbono. El grupo C6-C22 R/R' saturado o insaturado puede ser lineal o ramificado. Los compuestos (I) preferidos son monoésteres de isosorbide siendo el otro grupo R/R' hidrógeno; esto es, preferiblemente los compuestos (I) son ésteres/ácidos mezclados.

15 Una realización preferida adicional es pertinente a tales derivados de acuerdo con la fórmula (I) en donde R o R' representan un grupo isosorbide de acuerdo con la fórmula (II), y el otro grupo R o R' es un átomo de hidrógeno, con lo cual en la fórmula (II) R'' representa preferiblemente un grupo alquilo o alqueno con 1 a 22 átomos de carbono, y en particular 6 a 18 átomos de carbono, que podría ser lineal o ramificado, saturados o insaturados. Estos compuestos de acuerdo con la fórmula (II) son unidades estructurales de isosorbide éter.

20 Los compuestos que siguen de la fórmula (I) son útiles para la preparación de todo tipo de detergentes, limpiadores y similares (sólidos, líquidos o similares a un gel) o el uso de estos compuestos en composiciones cosméticas o farmacéuticas. Se prefiere el uso de compuestos de acuerdo con la fórmula (I) en limpiadores, y en particular para limpiadores para superficies duras, tales como limpiadores para la cocina o el baño o detergentes para lavado de vajillas (en forma manual y automática). Sin embargo, también son posibles las composiciones cosméticas y aplicaciones de cuidado personal.

25 Los derivados de isosorbide de acuerdo con la fórmula (I) pueden estar presentes en cantidades de aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 25% en peso, con base en la composición, dependiendo de la formulación particular. Preferiblemente, los detergentes o limpiadores contendrán los derivados de isosorbide en una cantidad desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 15% en peso, y lo más preferiblemente aproximadamente desde 5 hasta aproximadamente 10% en peso, con base en el peso total de la composición limpiadora o detergente.

30 Los derivados de isosorbide de acuerdo con la fórmula (I) son particularmente útiles en aplicaciones de cuidado en el hogar, tales como detergentes, y todo tipo de limpiadores (cocina, baño, superficies duras, limpiadores de automóviles o coches, y limpiadores de usos múltiples), así como en composiciones para lavado de vajillas (a mano y lavado de vajilla automático) y en composiciones de cuidado personal, especialmente en el cabello y formulaciones limpiadoras para el cuerpo, pero también pueden utilizarse con ventaja en composiciones cosméticas, por ejemplo, en champús, cremas y similares.

35 Se prefiere el uso de los derivados de isosorbide, *inter alia*, en composiciones de cuidado personal tal como un jabón líquido, champú, baño de espuma, baño de ducha y similares, o en una forma sólida tal como una barra la cual puede ser de forma ilustrativa un jabón o composición de detergente sintético. Los derivados de isosorbide también pueden ser utilizadas en composiciones de pasta dental y relacionados, tales como enjuagues bucales. Además de surfactantes o combinaciones de surfactantes, los productos cosméticos en cuestión contienen típicamente constituyentes tales como emulsificadores, componentes oleosos, solubilizantes, agentes espesantes, agentes superengrasantes, agentes biogénicos, formadores de película, fragancias, colorantes, agentes perlescentes,

estabilizadores de espuma, conservantes y reguladores de pH. De acuerdo con ello, las preparaciones de acuerdo con la invención pueden contener componentes adicionales y auxiliares tal como se conoce en la técnica.

5 Cualesquiera composiciones detergentes o limpiadoras de acuerdo con la invención pueden contener, además de la derivados de isosorbide otros surfactantes, aglomerantes, sales, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, abrillantadores ópticos, inhibidores de la redeposición, repelentes de suciedad, solubilizantes, inhibidores de espuma, perfumes, reguladores, solventes no acuosos, colorantes y enzimas como auxiliares y aditivos.

10 Los productos limpiadores de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente, por ejemplo, solubilizantes, tales como etanol, alcohol isopropílico, etilen glicol, dietilen glicol o, preferiblemente, butil diglicol; reguladores de espuma, por ejemplo jabón; aglomerantes solubles, por ejemplo ácido cítrico o citrato de sodio; EDTA o NTA; y abrasivos como auxiliares. En muchos casos, se requiere un efecto bactericida adicional de tal manera que los productos de limpieza de uso múltiple pueden contener surfactantes catiónicos o biocidas, por ejemplo glucoprotamina. Los productos de limpieza de acuerdo con la invención pueden ser tanto alcalinos (pH > 7.5) como ácidos (pH < 6.5). Los derivados de isosorbide pueden ser formulados con otros surfactantes, incluyendo surfactantes aniónicos, no iónicos, anfotéricos y/o catiónicos.

15 Los surfactantes aniónicos de acuerdo con la presente invención incluyen sulfatos alifáticos, tales como sulfatos de alcoholes grasos, sulfatos de éter de alcoholes grasos, sulfatos de poliglicol éster de ácidos grasos, sulfatos de dialquil éter, sulfatos de monoglicéridos y sulfonatos alifáticos, tales como sulfonatos de alcano, sulfonatos de olefina, sulfonatos de éter, sulfonatos de n-alquil éter, sulfonatos de éster, y sulfonatos de lignina. También pueden ser utilizados para los propósitos de la invención, pero no se prefieren, cianamidas de ácidos grasos, ésteres de ácido sulfosuccínico, isetionatos de ácidos grasos, sulfonatos de acilaminoalcano (tauridos de ácidos grasos), sarcosinatos de ácidos grasos, ácidos éter carboxílicos y fosfatos de alquil (éter). Los surfactantes aniónicos preferidos en el sentido de la presente invención son seleccionados del grupo que consiste en sulfatos de alcoholes grasos, sulfatos de éter de alcoholes grasos, sulfatos de poliglicol éster de ácidos grasos, y mezclas de los mismos.

25 Ejemplos típicos de surfactantes no iónicos son alcoxilatos de alcanoles, alcoxilatos protegidos terminalmente de alcanoles sin grupos OH libres, ésteres de alquilo inferiores de ácidos grasos alcoxilados, óxidos de amina, alquilfenol poliglicol éteres, poliglicol ésteres de ácidos grasos, poliglicol éteres de amida de ácidos grasos, poliglicol éteres de aminas grasas, triglicéridos alcoxilados, éteres mixtos y formales mixtos, N-alquilglucamidas de ácidos grasos, hidrolizados de proteína (más particularmente, productos vegetales a base de trigo), ésteres de ácidos grasos de polioles, ésteres de azúcar, ésteres de sorbitán y polisorbatos. Si los surfactantes no iónicos contienen cadenas de poliglicol éter, pueden tener una distribución homóloga convencional, aunque preferiblemente tienen una distribución homóloga estrecha. Los otros surfactantes no iónicos son seleccionados preferiblemente del grupo consistente de alcoxilatos de alcanoles, más particularmente éteres de polietilen glicol/polipropilén glicol de alcoholes grasos o éteres de polipropilén glicol/polietilen glicol de alcoholes grasos, alcoxilatos de alcanoles protegidos en el extremo, más particularmente éteres de polietilen glicol/polipropilén glicol de alcoholes grasos protegidos en el extremo o éteres de polipropilén glicol/polietilen glicol protegidos en el extremo, y ésteres de alquilo inferior de ácidos grasos y óxidos de amina.

35 Oligoglicósidos de alquilo y alquenilo son conocidos, y preferidos, surfactantes no iónicos, que corresponden a la fórmula RO-[G]_p en la que R es un grupo alquilo y/o alquenilo que contiene de 6 a 22 átomos de carbono, G es una unidad de azúcar que contiene 5 o 6 de carbono átomos y p es un número de 1 a 10. Se pueden obtener por los métodos relevantes de química orgánica preparativa. Los oligoglicósidos de alquilo y/o alquenilo pueden ser derivados de aldosas o de cetosas que contengan 5 o 6 átomos de carbono, preferiblemente glucosa. De acuerdo con lo anterior, los oligoglicósidos de alquilo y/o alquenilo preferidos son oligoglicósidos de alquilo y/o alquenilo. El índice p indica el grado de oligomerización (DP), esto es, la distribución de mono- y de oligoglicósidos, y es un número de 1 a 10. Mientras que p en un compuesto dado, debe ser siempre 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 determinada analíticamente, que es generalmente un número fraccionario. Son utilizados preferiblemente oligoglicósidos de alquilo y/o alquenilo que tengan un grado promedio de oligomerización p de 1.1 a 3.0. Se prefieren desde el punto de vista de la solicitud oligoglicósidos de alquilo y/o alquenilo que tengan un grado de oligomerización de menos de 1.7 y, más particularmente, entre 1.2 y 1.4. El grupo R alquilo o alquenilo puede ser derivado de alcoholes primarios que contengan de 4 a 11 y preferiblemente de 8 a 10 átomos de carbono.

Ejemplos típicos de surfactantes catiónicos son compuestos de amonio cuaternario y ésteres de trialcanolaminas de ácidos grasos cuaternizados. Ejemplos típicos de surfactantes anfotéricos o zwitteriónicos son las alquil betaínas, alquil amidobetaínas, aminopropionatos, aminoglicinatos, betaínas de imidazolinio y sulfobetaínas.

55 Una realización adicional preferida de la presente invención es pertinente al uso de los derivados de isosorbide de acuerdo con la fórmula (I) en presencia de sales de electrolitos como agentes espesantes para sistemas acuosos, y especialmente para aquellas mezclas de surfactantes, que son difíciles para espesar. En este sentido "espesante" simplemente significa cualquier incremento de viscosidad de las composiciones acuosas. Los derivados de isosorbide actuarán en combinación con una sal de electrolito, tales como sales de sodio, potasio o magnesio, sales de amonio o sulfatos inorgánicos. Sales de electrolitos inorgánicas adecuadas son cualesquiera de las sales de

metales alcalinos, amonio o alcalinotérreos solubles en agua, por ejemplo los fluoruros, cloruros, bromuros, sulfatos, fosfatos y nitratos y carbonatos de hidrógeno, siempre que sean solubles en agua en una cantidad de al menos 1 % en peso a 20 °C. Se utilizan preferiblemente los cloruros o sulfatos de metales alcalinos, amonio o magnesio, siendo particularmente preferidos con cloruro de sodio y cloruro de magnesio.

- 5 Los sulfosuccinatos de acuerdo con la invención muestran buena capacidad detergente, y, además, también proveen propiedades de formación de espuma superiores, cuando son comparados con otros surfactantes conocidos, tales como éter sulfatos alcoxilados. Propiedades de formación de espuma de interés incluyen volumen en espuma y propiedades táctiles de la espuma. Esta última es específicamente importante y ventajosa en la formulación de detergentes de manos, detergentes para lavado manual de vajillas, y el cuidado personal, así como
- 10 las composiciones cosméticas. Las aplicaciones preferidas para los derivados de isosorbide de la invención son tales como adyuvantes o surfactantes en los champús, geles de ducha y similares.

Una realización adicional de la invención es una composición limpiadora líquida, de tipo gel o sólida, que comprende al menos 0.1% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 25% en peso, con base en la composición, de uno o más derivados de isosorbide de fórmula (I), tal como un componente surfactante.

- 15 Otras realizaciones de la invención incluyen, sin limitación:

Un método para preparar una composición de limpieza, que comprende la etapa de añadir uno o más derivados de isosorbide de la reivindicación 1 a una base de composición de limpieza. Los derivados de isosorbide pueden ser adicionados en cantidades desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 25% en peso, preferiblemente desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 10% en peso, con base en la composición.

- 20 Un método para preparar una composición detergente, que comprende la etapa de adicionar uno o más derivados de isosorbide de la reivindicación 1 a una base de composición detergente. Los derivados de isosorbide pueden ser adicionados en cantidades desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 25% en peso, preferiblemente desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 10% en peso, con base en la composición.

- 25 Un método para preparar una composición para el cuidado personal, que comprende la etapa de adicionar uno o más derivados de isosorbide de la reivindicación 1 a una base de composición para el cuidado personal. Los derivados de isosorbide pueden ser adicionados en cantidades desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 25% en peso, con base en la composición.

- 30 Un método para preparar una composición cosmética, que comprende la etapa de adicionar uno o más derivados de isosorbide de la reivindicación 1 a una base de composición cosmética. Los derivados de isosorbide pueden ser adicionados en cantidades desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 25% en peso, con base en la composición.

- 35 Un método para preparar una composición farmacéutica, que comprende la etapa de adicionar uno o más derivados de isosorbide de la reivindicación 1 a una base de composición farmacéutica. Los derivados de isosorbide pueden ser adicionados en cantidades desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 25% en peso, con base en la composición.

Los siguientes ejemplos están destinados a ser ilustrativos de la presente invención, y de ninguna manera limitan su alcance.

Ejemplos

Preparación de un sulfosuccinato de isosorbide

- 40 **Ejemplo 1:** Síntesis de lauroiléster sulfosuccinato de isosorbide.

- 45 Mono-lauroiléster de isosorbide (1 mol) y carbonato de sodio (0,05 mol) se calientan a 65-70 °C bajo atmósfera inerte. Se adiciona porción a porción anhídrido maleico y la mezcla es calentada a 80 °C durante 2 h. La mezcla de reacción caliente se vierte entonces en una solución acuosa de sulfito de sodio frío (1 mol, 0.4 mol/L) y la mezcla resultante es agitada durante 2 horas más a 75 °C bajo una atmósfera inerte. Se adicionan 500 mL de agua para producir un líquido viscoso blanco que contiene 30% de lauroiléster sulfosuccinato de isosorbide como sustancia activa.

Pruebas de rendimiento de los sulfosuccinatos de isosorbide

La calidad de la espuma y el volumen de la espuma de este surfactante se probaron como sigue:

- 50 El sulfosuccinato de isosorbide es disuelto en agua a una rata de 2.5% de sustancia activa, y es agitada hasta producir espuma bajo condiciones estándar. De acuerdo con una evaluación visual el surfactante del Ejemplo 1 tiene

ES 2 541 206 T3

una calidad de la espuma de 4-5 en una escala de 1 (pequeñas burbujas, de alta amortiguación, espuma estable) a 5 (grandes burbujas, espuma inestable), y un volumen de espuma igual a 32% de la espuma de un surfactante estándar (véase la Figura 1).

REIVINDICACIONES

1. Un derivado de isosorbide de fórmula (I):

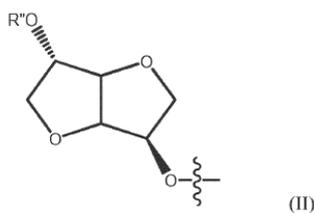


5 en donde R y R' representan independientemente una unidad estructural de isosorbide, un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, y A representa hidrógeno, un metal alcalino, amonio o alquilamonio,

con la condición de que al menos uno de R y R' es un grupo isosorbide,

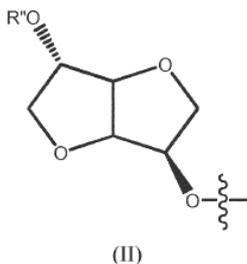
y en donde

el grupo isosorbide está representado por la fórmula (II):



10 que está enlazado con al menos uno de los grupos de ácido carboxílico en el sulfosuccinato a través de un enlace éster, en donde R'' representa bien sea un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo o alqueno que tiene de 1 a 22 átomos de carbono.

15 2. El derivado de isosorbide de la reivindicación 1, en donde solamente uno de R y R' representa un grupo isosorbide de fórmula (II):



en donde R'' representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo o alqueno que tiene de 1 a 22 átomos de carbono.

20 3. Una composición de limpieza líquida, de tipo gel o sólida, que comprende al menos 0.1% en peso, con base en la composición, de uno o más derivados de isosorbide de la reivindicación 1 tal como un surfactante.

4. Una composición de limpieza líquida, de tipo gel o sólida, que comprende de 0.1 a 25% en peso, con base en la composición, de uno o más derivados de isosorbide de la reivindicación 1 como un surfactante.

5. Una composición de limpieza líquida, de tipo gel o sólida de la reivindicación 4, que comprende de 5 a 10% en peso, con base en la composición, de uno o más derivados de isosorbide de la reivindicación 1.

25 6. Un método para preparar una composición de limpieza, que comprende la etapa de adicionar uno o más derivados de isosorbide de la reivindicación 1 a una base de composición de limpieza.

7. Un método para preparar una composición detergente, que comprende la etapa de adicionar uno o más derivados de isosorbide de la reivindicación 1 a una base de composición detergente.

ES 2 541 206 T3

8. Un método para preparar una composición para el cuidado personal, que comprende la etapa de adicionar uno o más derivados de isosorbide de la reivindicación 1 a una base de composición para el cuidado personal.
9. Un método para preparar una composición cosmética, que comprende la etapa de adicionar uno o más derivados de isosorbide de la reivindicación 1 a una base de composición cosmética.
- 5 10. El método de la reivindicación 6, en donde dicho derivado de isosorbide es adicionado en cantidades de 0.1 a 25% en peso, con base en la composición.
11. El método de la reivindicación 7, en donde dicho derivado de isosorbide es adicionado en cantidades de 0.1 a 25% en peso, con base en la composición.
- 10 12. El método de la reivindicación 8, en donde dicho derivado de isosorbide es adicionado en cantidades de 0.1 a 25% en peso, con base en la composición.
13. El método de la reivindicación 9, en donde dicho derivado de isosorbide es adicionado en cantidades de 0.1 a 25% en peso, con base en la composición.

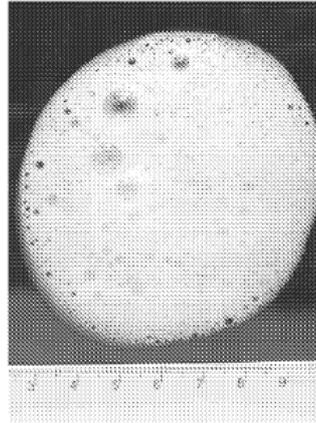


Figura 1. Calidad de la Espuma del producto del Ejemplo 1.