

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 152**

51 Int. Cl.:

**C07H 1/00** (2006.01)  
**C10M 105/18** (2006.01)  
**C07H 15/04** (2006.01)  
**C07D 307/20** (2006.01)  
**C07C 41/09** (2006.01)  
**B01F 17/42** (2006.01)  
**C11D 1/66** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2015** **E 15808823 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018** **EP 3227308**

54 Título: **Síntesis de monoésteres de azúcar con una cadena alquílica larga y su uso como tensioactivos**

30 Prioridad:

**03.12.2014 FR 1402755**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**31.01.2019**

73 Titular/es:

**TEREOS STARCH & SWEETENERS BELGIUM (33.3%)**  
**Burchtstraat 10**  
**9300 Aalst, BE;**  
**UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1 (33.3%) y**  
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE (33.3%)**

72 Inventor/es:

**GOZLAN, CHARLOTTE;**  
**DUCLOS, MARIE-CHRISTINE;**  
**DUGUET, NICOLAS;**  
**LEMAIRE, MARC y**  
**REDL, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 698 152 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

Síntesis de monoésteres de azúcar con una cadena alquílica larga y su uso como tensioactivos

La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener una mezcla de alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)- y alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéster de sacárido o de un derivado de sacárido o de sus mezclas.

- 5 La invención se refiere además a una mezcla de alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)- y alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéster de sacárido, de un derivado de sacárido o de sus mezclas, susceptible de obtenerse mediante dicho procedimiento, y a su utilización como agente tensioactivo.

**Antecedentes de la invención**

10 Durante el siglo pasado, se ha observado una toma de conciencia y una clara sensibilización de nuestra sociedad sobre cuestiones ambientales, y más en particular sobre el impacto ecológico de la utilización de los productos químicos en la industria. Esto ha conducido a un aumento de la utilización de productos biodegradables tales como, por ejemplo, agentes tensioactivos biodegradables no tóxicos. Los agentes tensioactivos a base de azúcares provenientes de recursos renovables representan una buena solución para esta necesidad, puesto que tienen buenas propiedades tensioactivas. Su utilización como emulsionantes en la industria alimentaria y en las reacciones de polimerización se ha documentado ya sea en detergentes, cosméticos y productos de limpieza de superficies. 15 Dos categorías principales de agentes tensioactivos a base de carbohidratos están comercializadas en la actualidad: ésteres de ácidos grasos a base de carbohidratos, y alquil(poli)glicósidos. Los ésteres de ácidos grasos a base de hidratos de carbono son estables solo en un intervalo limitado de pH, porque se hidrolizan en condiciones ácidas o alcalinas. En cambio, los alquil(poli)glicósidos son muy estables en condiciones alcalinas, pero son sensibles en medio ácido. Los más conocidos en esta categoría son los alquilpoliglucósidos (APG). 20

En la categoría de los ésteres de ácidos grasos a base de carbohidratos, los ésteres de ácidos grasos y de sorbitol (SFAEs), de sorbitán (1,4-anhidrosorbitol), de isosorbida (1,4-3,6-dianhidrosorbitol) o de sacarosa están entre los tensioactivos no iónicos disponibles más fácilmente en el comercio. Sin embargo, los agentes tensioactivos que tienen una función éster no son estables en condiciones ácidas y básicas. Para solucionar este problema, los inventores han propuesto reemplazar el enlace éster por una funcionalidad éter para mejorar la resistencia de estas especies. Sin embargo, la preparación de derivados de éteres a base de carbohidratos necesita generalmente la utilización de disolventes caros y/o tóxicos (dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida), temperaturas elevadas o etapas de protección/desprotección, la utilización de reactivos no reciclables, bases fuertes (tales como hidróxido sódico o potásico o hidruro sódico), o la utilización de agentes reductores que producen desechos o que tienen necesidad de ser hidrolizados al final de la reacción (tales como los hidruros de sodio, de aluminio o de boro, hidrosilanos e hidrosiloxanos). 25 30

En este contexto, los inventores han descrito recientemente en la solicitud de patente francesa N° 14/01346 un procedimiento para sintetizar eficazmente éteres de azúcar mediante hidrogenólisis de los correspondientes acetales de azúcar. En efecto, los inventores han puesto a punto un procedimiento de síntesis de éteres de azúcar, con o sin disolvente mediante una primera etapa de acetalización o trans-acetalización utilizando un catalizador y una segunda etapa de reducción de los acetales de azúcar mediante hidrogenólisis para obtener una mezcla de regioisómeros de éteres de azúcar. Estas dos etapas se han optimizado sin purificación de los acetales intermedios con el fin de reducir el coste global del procedimiento. 35

Con el fin de obtener, con un buen rendimiento, una composición que tenga altas y estables propiedades tensioactivas, en particular mediante la utilización de un procedimiento que respeta las exigencias industriales, económicas y ambientales, los inventores han hipotetizado que este procedimiento podría ser implementado para la obtención de una composición de éteres de azúcares de cadenas largas. 40

Sin embargo, los inventores han constatado que este procedimiento no es adecuado para una etapa de acetalización usando un aldehído de larga cadena alquílica. En efecto, utilizando reactivos de larga cadena alquílica se obtienen bajos rendimientos. 45

Por tanto, existe una necesidad de un procedimiento económico y respetuoso con el medio ambiente para la producción de una composición ecológica que tenga altas y estables propiedades tensioactivas a lo largo del tiempo y en relación con las variaciones de pH.

Tras numerosos trabajos experimentales, los inventores han logrado proporcionar una solución a los problemas mencionados anteriormente. De este modo los inventores han implementado por primera vez una nueva ruta para la síntesis de monoésteres de alquilo de cadenas largas, de sacáridos que tienen características tensioactivas. En efecto, los inventores han demostrado que se puede obtener un mejor rendimiento de la síntesis de acetal de larga cadena alquílica de sacárido, utilizando un aldehído de alquilo de cadena corta como co-reactivo. Los inventores han implementado un procedimiento eficaz para la síntesis de monoésteres de largas cadenas alquílicas de sacáridos que tienen características tensioactivas utilizando un agente reductor que no produce residuos (como el hidrógeno), al final de la reacción, comparativamente con otros métodos de síntesis de éter utilizando hidruros como agente reductor. El procedimiento de síntesis de monoésteres de largas cadenas alquílicas de sacáridos, tal como lo 50 55

proponen los inventores, puede implementarse utilizando solo reactivos de origen biológico que se sintetizan o pueden sintetizarse a partir de materias primas renovables (como aldehídos grasos que pueden prepararse a partir de ácidos grasos o sacáridos o polioles que se pueden obtener a partir de almidón). Los inventores han implementado también un procedimiento de síntesis de monoéteres de largas cadenas alquílicas de sacáridos, que comprende una secuencia de reacción que implica dos reacciones de acetalización y una reacción de hidrogenolisis, sin necesidad de una etapa de purificación de la mezcla bruta de acetales de azúcar. Finalmente, los inventores han desarrollado un medio económico, eficaz y respetuoso con el medio ambiente para sintetizar composiciones de alquil-monoéteres de sacáridos que comprenden cadenas largas o cadenas cortas, mostrando estas composiciones de éteres de sacáridos propiedades de tensión superficial mejoradas y propiedades tensioactivas similares a las de los tensioactivos de larga cadena alquílica solos. Los inventores han demostrado un efecto sinérgico entre los tensioactivos de cadenas alquílicas cortas y largas que permiten a la vez una disminución de la tensión superficial del agua y un aumento de la solubilidad del tensioactivo de cadena alquílica larga en disolución acuosa.

El documento EP 0 019 999 A1 describe la preparación de acetales de largas cadenas alquílicas de sacárido, en particular de sorbitol parcialmente sustituido con grupos acetato, a partir de aldehídos de C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub> que comprenden preferiblemente una mezcla 70 : 30 de cadenas alquílicas C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub> y de ácido acético como medio de reacción.

Fanton E et al: "Acetales de cadena larga derivados de sacarosa como nueva clase de tensioactivos", Carbohydrate research, Pergamon, GB, vol. 298, no. 1-2, 20 de febrero de 1997, páginas 85-92, describen la preparación de acetales de alquilos superiores de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> de sacarosa acetilada a partir de los aldehídos correspondientes.

El documento WO 2012/148530 describe composiciones de éteres monoalquílicos de polioles y más especialmente de monoanhidrohexitol que presenta un radical alquil-éter de C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>.

### Descripción de la invención

Procedimiento de obtención de una mezcla de alquil-monoéteres de sacárido o de una composición que comprende un alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéter de sacárido

La invención se refiere a un procedimiento de obtención de una mezcla de alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-monoéter de sacárido y/o de derivado de sacárido y de alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéter de sacárido y/o de derivado de sacárido, siendo dicho derivado de sacárido un sacárido alquilado y/o hidrogenado y/o deshidratado, comprendiendo el procedimiento:

- a) una primera etapa de acetalización o de trans-acetalización de un sacárido, de un derivado de sacárido o de sus mezclas, por un aldehído alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> o el acetal de éste,
- b) una segunda etapa consecutiva o simultánea de acetalización o de trans-acetalización del producto obtenido en a), del sacárido, del derivado de sacárido o de sus mezclas, por un aldehído alifático de C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub> o el acetal de éste,
- c) una etapa de hidrogenolisis catalítica de los acetales de sacárido y/o de derivado de sacárido obtenidos en b), y
- d) una etapa de recuperación de una mezcla de alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-monoéter de sacárido y/o de derivado de sacárido y de alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéter de sacárido y/o de derivado de sacárido.

La invención se refiere también a un procedimiento de obtención de una composición que comprende un alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéter de sacárido y/o de derivado de sacárido, siendo dicho derivado de sacárido un sacárido glicosilado y/o hidrogenado y/o deshidratado, comprendiendo el procedimiento:

- a) una primera etapa de acetalización o de trans-acetalización de un sacárido, de un derivado de sacárido o de sus mezclas, por un aldehído alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> o el acetal de éste,
- b) una segunda etapa de acetalización o de trans-acetalización del producto obtenido en a), del sacárido, del derivado de sacárido o de sus mezclas, por un aldehído alifático de C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub> o el acetal de éste, pudiendo dicha etapa b) ser consecutiva o simultánea a la etapa a)
- c) una etapa de hidrogenolisis catalítica de los acetales de sacárido y/o de derivado de sacárido obtenidos en b), y
- d) una etapa de recuperación de una composición que comprende un alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéter de sacárido y/o de derivado de sacárido.

Se entiende por "acetalización" la reacción por la cual un grupo alcohol y un carbonilo forman un grupo acetal. Esta reacción se describe ampliamente en la técnica anterior y es muy conocida por los expertos en la técnica. Se entiende por "trans-acetalización" la reacción por la cual se efectúa una transferencia de grupos acetal entre un compuesto carbonílico y otro. Esta reacción también es muy conocida por los expertos en la técnica.

Como se usa en la presente memoria, el término "sacárido" se refiere a cualquier carbohidrato individual, incluidos monosacáridos u oligosacáridos sustituidos y no sustituidos. Como regla general, ejemplos de sacáridos pueden ser

los monosacáridos, disacáridos y trisacáridos. Ejemplos de mezcla de sacáridos pueden ser una mezcla de monosacáridos y disacáridos, o una mezcla de monosacáridos y trisacáridos o de disacáridos y trisacáridos.

5 Como se utiliza en la presente memoria, el término “monosacárido” se refiere a polihidroxialdehído (aldosa) o a polihidroxicetona (cetosa) y sus derivados o sus análogos. Según la invención, dicho monosacárido puede comprender 4 a 7 átomos de carbono. Ejemplos de monosacáridos adecuados comprenden ribosa, xilosa, arabinosa, glucosa, galactosa, manosa, talosa, gulosa, alosa, altrosa, idosa, lixosa, ribulosa, sorbosa, fructosa, y sus mezclas.

Preferiblemente, dicha unidad de monosacárido presenta 6 átomos de carbono, también denominada “hexosa”. El término “hexosa” se refiere a la vez a aldohexosas, cetohehexosas, a sus derivados y análogos.

10 Preferiblemente, dicha hexosa se selecciona del grupo constituido por glucosa, manosa, galactosa, alosa, altrosa, gulosa, idosa y talosa.

Según un modo de realización, antes de las etapas a) y b) de acetalización o de trans-acetalización el sacárido se alquila, se hidrogena y/o se deshidrata para obtener un alquilglicósido, un alcohol de azúcar o un anhidro-sacárido.

15 Según un modo de realización, la etapa a) del procedimiento según la invención puede estar precedida por una etapa de hidrogenación de dicho sacárido o se puede realizar a partir de un derivado de sacárido hidrogenado llamado también alcohol de azúcar. Como se utiliza en la presente memoria, la expresión “alcohol de azúcar”, conocido también con el nombre de “poliol”, se refiere a una forma hidrogenada de sacárido, como los mono-, di- o tri-sacáridos, cuyo grupo carbonilo (aldehído o cetona) se ha reducido a un hidroxilo primario o secundario. Dicho alcohol de azúcar se puede seleccionar, por ejemplo, del grupo constituido por eritritol, treitol, arabitól, xilitol, ribitol, manitol, sorbitol, galactitol, iditol, volemitol, isomalt, maltitol, lactitol, maltotritol, maltotetraitol y poliglicitol. Preferiblemente, el alcohol de azúcar es sorbitol, xilitol o manitol.

Normalmente, dicho alcohol de azúcar es un pentitol seleccionado del grupo constituido por xilitol, arabitól y ribitol, o un hexitol seleccionado de un grupo constituido por manitol, sorbitol, galactitol, fucitol, iditol e inositol.

25 Normalmente, la etapa a) del procedimiento según la invención puede estar precedida por una etapa de hidrogenación y después deshidratación de dicho sacárido o se puede realizar a partir de un derivado de sacárido hidrogenado y después deshidratado llamado también anhidrosacárido.

30 Un “anhidrosacárido” debe entenderse como un sacárido obtenido por deshidratación, por eliminación de una o varias moléculas de agua a partir de un mono-, di-, tri- u oligosacárido hidrogenado correspondiente. Un ejemplo de anhidrosacárido apropiado puede ser un monoanhidrosacárido tal como un hexitano seleccionado del grupo constituido por 1,4-anhidro-D-sorbitol (1,4-arlitán o sorbitán); 1,5-anhidro-D-sorbitol (poligalitol); 3,6-anhidro-D-sorbitol (3,6-sorbitán); 1,4 (3,6)-anhidro-D-manitol (manitán); 1,5-anhidro-D-manitol (estiracitol); 3,6-anhidro-D-galactitol; 1,5-anhidro-D-galactitol; 1,5-anhidro-D-talitol y 2,5-anhidro-L-iditol.

El hexitano preferido se deriva de la deshidratación del sorbitol para formar, por ejemplo, 1,4-sorbitán, 3,6-sorbitán y 2,5-sorbitán.

35 Según un modo de realización, el procedimiento según la invención comprende una etapa de deshidratación después de una etapa de hidrogenación de un sacárido o a partir de un derivado de sacárido tal como un alcohol de azúcar. Normalmente, tal etapa de deshidratación se realiza antes de dicha etapa a) de primera acetalización o trans-acetalización para obtener un anhidrosacárido. Cuando se realiza sobre un derivado de sacárido, tal como un alcohol de azúcar, el derivado de sacárido preferiblemente en forma de polvo se funde antes de la etapa de deshidratación. La etapa de deshidratación se puede realizar con un catalizador, por ejemplo, con un catalizador ácido.

Según la invención, la etapa de deshidratación se realiza en atmósfera de hidrógeno a una presión preferiblemente de aproximadamente 2000 kPa a 5000 kPa (20 a 50 bar).

45 Convenientemente la etapa de deshidratación se realiza a una temperatura comprendida entre 120 y 170°C, preferiblemente entre 130 y 140°C.

Normalmente, el sacárido se purifica tras la etapa de deshidratación, por ejemplo, mediante cristalización, recristalización o cromatografía.

50 Convenientemente, el derivado de sacárido es un sacárido alquilado. Se puede encontrar en el comercio u obtenerse por glicosilación de un sacárido antes de dicha etapa a) de primera acetalización o trans-acetalización para obtener un alquilglicósido.

Como se utiliza en esta memoria, el término “alquilglicósido” se refiere a cualquier sacárido, en particular un monosacárido, disacárido o trisacárido unido por un enlace a un grupo alquilo, como se describe en el estado de la técnica. Normalmente, el sacárido puede estar unido al grupo alquilo por un átomo de oxígeno (un O-glicósido), un

átomo de nitrógeno (una glicosilamina), un átomo de azufre (un tioglicósido), o un átomo de carbono (un C-glicósido). El grupo alquilo puede tener una longitud de cadena variada, preferiblemente el grupo alquilo es un grupo alquilo de C1-C4. Un grupo alquilo aún más preferido es un metilo o un etilo. Se pueden seleccionar alquilglicósidos por ejemplo de un grupo que consiste en metilglucósido, etilglucósido, propilglucósido, butilglucósido, metilxilósido, etilxilósido, propilxilósido, butilxilósido, metilmanósido, etilmanósido, propilmanósido, butilmanósido, metilgalactósido, etilgalactósido, propilgalactósido y butilgalactósido.

Por "sus mezclas" se entiende una mezcla de varios sacáridos, una mezcla de varios derivados de sacáridos o una mezcla de uno o varios sacáridos con uno o varios derivados de sacáridos.

Según la invención, la primera y/o la segunda etapa de acetalización o de trans-acetalización comprende:

- 10 i) eventualmente, una etapa de precalentamiento de dicho sacárido o de dicha mezcla de sacáridos, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 70 y 130°C, normalmente entre 90 y 110°C,
- ii) una etapa de adición del aldehído alifático o de un derivado de aldehído alifático a dicho sacárido o a dicha mezcla de sacáridos, y
- iii) una etapa de adición de un catalizador, preferiblemente de un catalizador ácido.

15 La etapa i) es particularmente conveniente porque puede llevarse a cabo en ausencia de disolvente.

Preferiblemente, el catalizador ácido utilizado en la primera y/o la segunda etapa de acetalización o de trans-acetalización, y si fuera necesario durante la etapa de deshidratación, puede ser un catalizador ácido homogéneo o heterogéneo. El término "homogéneo", como se utiliza en la expresión "catalizador ácido homogéneo", se refiere a un catalizador que se encuentra en la misma fase (sólida, líquida o gaseosa) o en el mismo estado de agregación que el reactivo. Por el contrario, el término "heterogéneo", como se utiliza en la expresión "catalizador ácido heterogéneo", se refiere a un catalizador que se encuentra en una fase diferente (sólida, líquida o gaseosa) que los reactivos.

Dicho catalizador ácido utilizado en la primera y/o la segunda etapa de acetalización o de trans-acetalización y si fuera necesario durante la etapa de deshidratación se puede seleccionar independientemente entre ácidos sólidos o líquidos, orgánicos o inorgánicos, siendo preferidos los ácidos sólidos. En particular, el catalizador ácido preferido se selecciona entre ácido para-toluensulfónico, ácido metanosulfónico, ácido canfosulfónico (CSA) y resinas sulfónicas.

Normalmente, la primera y/o la segunda etapa de acetalización o de trans-acetalización se realiza a temperaturas comprendidas entre 70 y 130°C, normalmente entre 70 y 90°C. La temperatura de las mezclas de reacción puede variar en función de los reactivos y disolventes utilizados. El tiempo de reacción está determinado por el grado de conversión alcanzado.

Según un modo de realización, la primera y/o la segunda acetalización o trans-acetalización se puede realizar de manera independiente por un aldehído alifático o el acetal de éste, normalmente, un aldehído alifático lineal o ramificado o el acetal de éste. La primera etapa a) de acetalización o de trans-acetalización se puede realizar normalmente con un aldehído alifático o el acetal de éste que tenga 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono, por ejemplo, seleccionado entre butanal, pentanal, hexanal, heptanal, octanal y sus acetales. Preferiblemente, el aldehído alifático de C4-C8 es un aldehído alifático de C5 o el acetal de éste, por ejemplo, un pentanal o el acetal de éste. La segunda etapa b) de acetalización o de trans-acetalización se puede realizar normalmente con un aldehído alifático o el acetal de éste que tenga 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ó 18 átomos de carbono, por ejemplo, seleccionado de nonanal, decanal, undecanal, dodecanal, tridecanal, tetradecanal, pentadecanal, hexadecanal, heptadecanal, octadecanal y el acetal. Preferiblemente, el aldehído alifático de C9-C18 o el acetal de éste es un aldehído alifático de C12 o el acetal de éste, por ejemplo, un dodecanal o el acetal de éste.

La expresión "acetal de éste" o "su(s) acetal(es)", como se utiliza por ejemplo en la expresión "aldehído alifático de C4-C8 o el acetal de éste" o "aldehído alifático de C9-C18 o el acetal de éste" abarca el dialquilacetal del aldehído alifático de C4-C8 o de C9-C18 correspondiente. Más concretamente, se prefieren los dimetilacetales o dietilacetales del aldehído alifático de C4-C8 o de C9-C18.

Según un modo de realización, la primera etapa a) y/o la segunda etapa b) de acetalización o de trans-acetalización se puede realizar independientemente una de otra con o sin disolvente. Cuando la reacción se realiza en presencia de un disolvente, el disolvente es preferiblemente un disolvente polar.

Normalmente, el disolvente se puede seleccionar de dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMA), acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN), tetrahydrofurano (THF), 2-metiltetrahydrofurano (2Me-THF), éter metílico de ciclopentilo (CPME), metanol (MeOH), etanol (EtOH), propanol (PrOH), isopropanol (iPrOH), butanol (BuOH), éter dibutílico (DBE), metil-*terc*-butil-éter (MTBE) y trimetoxipropano (TMP).

Trabajos experimentales en profundidad han conducido a una selección de condiciones que permiten la observación de tasas de conversión y rendimientos óptimos durante las etapas de acetalización o de trans-acetalización. Los

- mejores resultados se han obtenido cuando la relación molar [(aldehído alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> o de C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub> o su acetal) : (sacárido, derivado de sacárido o sus mezclas)] está comprendida entre 5:1 y 1:5, preferiblemente entre 4:1 y 1:4, y de manera conveniente entre 3:1 y 1:3. La expresión "relación molar (aldehído alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> o de C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub> o su acetal) : (sacárido, derivado de sacárido o sus mezclas)" indica la relación molar del aldehído alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>: (sacárido, derivado de sacárido o sus mezclas) o la relación molar del aldehído alifático de C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>: (sacárido, derivado de sacárido o sus mezclas), pero también la relación molar del acetal alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>: (sacárido, derivado de sacárido o sus mezclas) o la relación molar del acetal alifático de C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>: (sacárido, derivado de sacárido o sus mezclas).
- Los inventores han demostrado más concretamente que durante una reacción de acetalización la relación molar de aldehído alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> o de C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>: (sacárido, derivado de sacárido o sus mezclas) comprendida entre 1:1 y 1:5, preferiblemente entre 1:1 y 1:4, y de manera preferida entre 1:3 y 1:2, mejora los rendimientos y proporciona tasas óptimas de conversión.
- Los inventores han demostrado además que, durante las reacciones de trans-acetalización, una relación molar de acetal alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> o de C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>: (sacárido, derivado de sacárido o sus mezclas) comprendida entre 1:1 y 5:1, preferiblemente entre 5:4 y 4:1, preferiblemente entre 3:1 y 4:3, aún preferiblemente entre 3:2 y 2:5, mejora los rendimientos y proporciona tasas óptimas de conversión. Los catalizadores utilizados son los mismos que durante la reacción de acetalización.
- Según un modo de realización, el procedimiento de la invención comprende, además, al menos una etapa de neutralización y/o de filtración y/o de purificación después de cualquiera de las etapas de deshidratación si fuera necesario, de la primera etapa a) y/o segunda etapa b) de acetalización o de trans-acetalización.
- Cuando se considera una etapa de purificación, dicha etapa de purificación puede ser por ejemplo una cristalización, una recristalización o una cromatografía. Preferiblemente, la cromatografía se realiza utilizando un disolvente polar no acuoso. En general, cuando una etapa de filtración y/o de purificación se considera antes de la etapa de hidrogenolisis, el disolvente polar no acuoso puede ser idéntico al utilizado durante la etapa de hidrogenolisis.
- Convenientemente, la etapa de hidrogenolisis se realiza a una temperatura comprendida entre 80°C y 140°C, y/o a una presión de hidrógeno comprendida entre 1500 kPa y 5000 kPa (15 y 50 bar), preferiblemente entre 2000 kPa y 4000 kPa (20 y 40 bar).
- La etapa de hidrogenolisis se realiza convenientemente en un disolvente polar aprótico, preferiblemente un disolvente no acuoso. En efecto, los disolventes apróticos ofrecen una mejor conversión. Ejemplos de disolventes apróticos son, entre otros, sin limitación, los alcanos, 1,2,3-trimetoxipropano (TMP), *terc*-butil-metil-éter (MTBE), tetrahidrofurano (THF), 2-metiltetrahidrofurano (2Me-THF), éter dibutílico (DBE) y ciclopentil-metil-éter (CPME). Preferiblemente, el disolvente aprótico es el CPME. Los alcanos son convenientes porque permiten una mejor disolución del hidrógeno en el medio. Sin embargo, la conversión es menos elevada que en otros disolventes apróticos tales como el CPME. En general, entre los alcanos se prefieren el dodecano y el heptano.
- La etapa de hidrogenolisis se realiza preferiblemente en un disolvente aprótico polar a una temperatura comprendida entre 80°C y 140°C y/o a una presión de hidrógeno comprendida entre 1500 y 5000 kPa (15 y 50 bar), en presencia de un catalizador adecuado para las reacciones de hidrogenolisis.
- Preferiblemente, la etapa de hidrogenolisis se realiza en un disolvente polar no acuoso a una temperatura comprendida entre 100°C y 130°C y/o a una presión comprendida entre 2500 kPa y 3500 kPa (25 y 35 bar).
- Generalmente, la hidrogenolisis se realiza en presencia de un catalizador adecuado tal como un catalizador a base de metales preciosos o de metales comunes. Más concretamente, los metales comunes pueden ser metales féreos o no féreos. Normalmente la hidrogenolisis se realiza en presencia de un catalizador a base de metales féreos.
- A título indicativo, un catalizador de metal perteneciente al grupo de los metales féreos puede ser de níquel, cobalto o hierro.
- Preferiblemente, la hidrogenolisis se realiza utilizando un catalizador a base de metales preciosos tales como paladio, rodio, rutenio, platino o iridio.
- Como regla general, el catalizador utilizado durante la hidrogenolisis puede fijarse sobre un soporte tal como carbono, alúmina, zirconia o sílice o una mezcla cualquiera de éstos. Tal soporte es por ejemplo una perla. Por tanto, se puede usar convenientemente un catalizador de paladio fijado sobre perlas de carbón (Pd/C). Estos catalizadores pueden doparse mediante la adición de metales preciosos o metales comunes. Se habla de agente de dopaje. Normalmente, el agente de dopaje representa 1 a 10% en peso del catalizador.
- Mezcla de alquil-monoéteres de sacáridos
- La invención se refiere también a una composición que comprende una mezcla de isómeros de posición de alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-monoéter de sacárido y/o de derivado de sacárido y de isómeros de posición de alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-

monoéter de sacárido y/o de derivado de sacárido, en particular, susceptibles de ser obtenidos por el procedimiento de la invención, en la que el derivado de sacárido es un sacárido alquilado y/o hidrogenado y/o deshidratado, y el sacárido es una hexosa. Preferiblemente, los isómeros de posición de alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-monoéter de sacárido o de derivado de sacárido y los isómeros de posición de alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéter de sacárido o de derivado de sacárido presentan grupos alquilo en al menos dos de las posiciones seleccionadas de 2-O, 3-O, 4-O, 5-O y 6-O.

Normalmente, cuando el derivado de sacárido es un alquilglicósido los isómeros de posición son al menos dos de alquil-monoéter 2-O, alquil-monoéter 3-O, alquil-monoéter 4-O y alquil-monoéter 6-O de C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub> o de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>.

Normalmente, cuando el derivado de sacárido es un hexitano los isómeros de posición son al menos dos de alquil-monoéter 2-O, alquil-monoéter 3-O, alquil-monoéter 5-O y alquil-monoéter 6-O de C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub> o de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>.

10 Convenientemente, el grupo alquilo(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>) es un alquilo(C<sub>5</sub>) y el grupo alquilo(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>) es un alquilo de C<sub>12</sub>. Preferiblemente, el derivado de sacárido se selecciona de monoanhidrosorbitol o alquilglucósido, aún más preferiblemente, el derivado de sacárido es metilglucósido.

15 La invención se refiere también a una mezcla de alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-monoéter de derivado de sacárido y de alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéter de derivado de sacárido, en particular, susceptible de obtenerse por el procedimiento de la invención, en la que el alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-monoéter de derivado de sacárido es un alquil(C<sub>5</sub>)-monoéter de derivado de sacárido y el alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéter de derivado de sacárido es un alquil(C<sub>12</sub>)-monoéter de derivado de sacárido, preferiblemente, en la que dicho derivado de sacárido es un sacárido glicosilado y/o hidrogenado y/o deshidratado, más preferiblemente dicho derivado de sacárido se selecciona de monoanhidrosorbitol o alquilglicósido, en particular metilglucósido.

20 En general, la relación de alquil(C<sub>5</sub>)-monoéter de sacárido/alquil(C<sub>12</sub>)-monoéter de sacárido en la mezcla de la invención está comprendida entre 5:95 y 95:5, preferiblemente entre 20:80 y 70:30, 30:70 y 60:40, 35:65 y 55:45, 40:60 y 52:48, 42:58 y 50:50.

Utilización de alquil-monoéter de sacárido como agente tensioactivo y método de obtención de tal agente tensioactivo

25 La invención se refiere también a la utilización de la mezcla obtenida mediante la implementación del procedimiento según la invención o la utilización de una mezcla de alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-monoéter de sacárido o de derivado de sacárido y de alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéter de sacárido o de derivado de sacárido como agente tensioactivo, siendo dicho derivado de sacárido un sacárido glicosilado y/o hidrogenado y/o deshidratado. Preferiblemente, dicho derivado de sacárido se selecciona de monoanhidrosorbitol o alquilglucósido, en particular metilglucósido.

30 El término "tensioactivo" o "agente tensioactivo", conocido también con el nombre "surfactante" indica un compuesto que reduce la tensión superficial cuando se disuelve en agua o en un medio acuoso, o que reduce la tensión interfacial entre dos líquidos, entre un líquido y un sólido o entre un líquido y un gas. Como regla general, las propiedades tensioactivas de un compuesto se pueden medir por el método de la placa mediante una varilla de platino como sonda (Método Du Nouy-Padday como se describe en JF Padday, AR Pitt, RMPashley, J. Chem. Soc. Faraday. Trans 1, 1975, 71, 1919-1931). El método Du Nouy-Padday se utiliza para medir el equilibrio de tensión superficial o de tensión superficial dinámica en la interfase aire-líquido.

Según un modo de realización, la mezcla obtenida por la implementación del procedimiento según la invención o la mezcla de alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-monoéter de sacárido y de alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéter de sacárido se puede utilizar en una composición que contiene al menos dos agentes tensioactivos o como único agente tensioactivo.

40 En un modo de realización, la mezcla obtenida según el procedimiento de la invención o la mezcla de alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-monoéter de sacárido y de alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéter de sacárido se puede utilizar como detergente, emulsionante, estabilizante de emulsión, agente espumante, estabilizante de espuma, estabilizante de liposomas, dispersante y/o agente humectante. Tales agentes se utilizan habitualmente en diversas aplicaciones domésticas e industriales, como por ejemplo como detergente para el lavado de ropa, detergente para lavar la vajilla, detergente industrial, emulsionante en cosméticos, emulsionante y/o estabilizante en tintas, en pinturas y en composiciones de revestimiento, y agente espumante y/o estabilizante de espuma en champú.

45 Normalmente, la mezcla de alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-monoéter de sacárido o de derivado de sacárido y de alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéter de sacárido o de derivado de sacárido es una mezcla de alquil(C<sub>5</sub>)-monoéter de sacárido o de derivado de sacárido y de alquil(C<sub>12</sub>)-monoéter de sacárido o de derivado de sacárido, siendo dicho derivado de sacárido un sacárido alquilado y/o hidrogenado y/o deshidratado, preferiblemente, dicho derivado de sacárido es un monoanhidrosorbitol o un alquilglucósido, en particular un metilglucósido.

La invención se refiere también a un método de obtención de un agente tensioactivo o de una composición tensioactiva que comprende

a) una primera etapa de acetalización o de trans-acetalización de un sacárido, de un derivado de sacárido o de sus mezclas por un aldehído alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> o el acetal de éste, siendo dicho derivado de sacárido un sacárido glicosilado y/o hidrogenado y/o deshidratado.

5 b) una segunda etapa consecutiva o simultánea de acetalización o de trans-acetalización del producto obtenido en a), del sacárido, del derivado de sacárido o de sus mezclas por un aldehído alifático de C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub> o el acetal de éste,

c) una etapa de hidrogenolisis catalítica de los acetales de sacárido obtenidos en b), y

d) una etapa de recuperación del agente tensioactivo o de la composición tensioactiva obtenido(a).

Normalmente, dicha composición tensioactiva es un detergente, emulsionante, estabilizante de emulsión, agente espumante, estabilizante de espuma, estabilizante de liposomas, dispersante y/o agente humectante.

10 Aunque tienen significados distintos, las expresiones “que comprende”, “que contiene”, “que consta de” y “que consiste en” se han utilizado indistintamente en la descripción de la invención, y pueden reemplazarse entre sí.

La invención se entenderá mejor con la lectura de las figuras y ejemplos siguientes, dados únicamente a modo de ejemplo.

### Breve descripción de las figuras

15 La figura 1 representa la tensión superficial (mN/m) de los derivados de éteres de sorbitán en función de la concentración (g/L). La concentración micelar crítica (CMC) está indicada por flechas pequeñas, C5EtSorb está representado por losanges negros, C12EtSorb por puntos negros y la mezcla C5/C12EtSorb por triángulos vacíos.

20 La figura 2 representa la tensión superficial (mN/m) de los derivados de éter de metilglucósido en función de la concentración (g/L). El C5EtMeGlu está representado por estrellas negras, C12EtMeGlu por losanges negros, y la mezcla C5/C12EtMeGlu por cruces negras.

### Ejemplos

Ejemplo 1: Materiales y métodos

Procedimiento general para las medidas de tensión superficial

25 Las tensiones superficiales se han medido a (25,0 ± 0,1)°C con un tensiómetro de Krüss K100MK2 mediante una varilla de platino como sonda. Se añadió un total de 1,0 ml de agua al recipiente de medida. Cuando la tensión superficial es estable (desviación estándar de las últimas cinco medidas de 0,2 mN / m), se realiza una dilución manual con una disolución concentrada de agente tensioactivo en su límite de solubilidad mientras se mantiene el volumen constante.

Métodos analíticos

30 Todos los reactivos y disolventes utilizados para la síntesis son productos comerciales (proporcionados por SIGMA-ALDRICH y ACROS ORGANICS) que se han utilizado sin purificación adicional. Todos los nuevos compuestos obtenidos han sido caracterizados por datos espectroscópicos. Las reacciones se han seguido por cromatografía en capa fina utilizando un gel de sílice sobre placas de aluminio (60F254). Las medidas de resonancia magnética nuclear (RMN) se han registrado en un espectrómetro Bruker DRX 300 ó 400 ó Bruker ALS 300. Los desplazamientos químicos se dan con referencia a los picos centrales de d<sub>6</sub>-DMSO o de CDCl<sub>3</sub> (39,5 y 77,0 ppm respectivamente) para la RMN <sup>13</sup>C, y (2,50 y 7,26 ppm respectivamente) para la RMN <sup>1</sup>H. Las constantes de acoplamiento J se dan en Hertz (Hz). Las abreviaturas deben entenderse como sigue: s = singlete, d = doblete, dd = doblete de dobletes, t = triplete, q = cuádruplete, m = múltiplete. Las separaciones de cromatografía flash se han realizado mediante gel de sílice Grace Davisil® LC60A (40-63 μ). Los análisis de cromatografía líquida de alta resolución se han realizado en columna mediante una columna C18 (SPHERISORB C18, 5 μm, 250 mm x 20 mm) utilizando un eluyente MeCN – agua (20/80) y una detección por índice de refracción (RI).

40

Los espectros de masas se han adquirido en modo de iones positivos utilizando un espectrómetro (MicroTPFQ-II, BrukerDaltonics, Bremen) con ionización por electropulverización (ElectroSprayIonizationESI). El flujo de gas de pulverización es de 60 kPa (0,6 bar) y la tensión capilar es 4,5 kV. Las disoluciones se han inyectado a 180 μL / h en una mezcla de disolventes (metanol / diclorometano / agua 45/40/15). El intervalo de masas del análisis es de 50-1000 m/z y la calibración se ha realizado con formiato sódico.

45

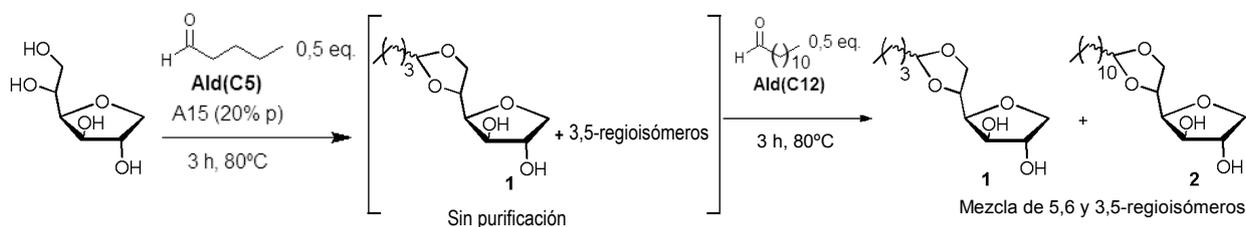
Todos los acetales se han secado sobre sulfato magnésico (MgSO<sub>4</sub>), y se han filtrado antes de la hidrogenolisis.

Ejemplo 2: Síntesis de los acetales de sorbitán

50 En primer lugar, los acetales de azúcar se han preparado por acetalización o trans-acetalización de azúcares siguiendo el procedimiento descrito en la solicitud de patente FR 3 007 031. La relación de 2:1 entre el azúcar y el

aldehído no se ha modificado, pero 0,5 equivalentes de un aldehído de larga cadena alquílica o de su acetal se han reemplazado por 0,5 equivalentes de un aldehído de cadena alquílica corta o de su acetal para ayudar a la disolución de los reactivos (esquema 1). Los productos deseados se han obtenido en forma de una mezcla de acetales de cadena corta y de cadena larga con rendimientos mejorados para acetales de alquilo de cadena larga, en comparación con el procedimiento clásico.

5



Esquema 1. Síntesis de una mezcla de acetales de sorbitán

Para sintetizar el acetal dodeciliden-sorbitán con un mejor rendimiento, se ha hecho reaccionar sorbitán con valeraldehído (0,5 equivalentes) en presencia de 20% en peso de AMBERLYST® 15 (A15) como catalizador ácido. La reacción se puede realizar utilizando tetrahidrofurano anhidro (1 M) o metil-ciclopentil-éter (1 M) como disolvente o en condiciones sin disolvente. Además, se ha añadido también sulfato sódico (1,5 equivalentes) como agente de deshidratación para atrapar el agua formada durante la reacción de acetalización, lo que ha inducido un aumento de la conversión de sorbitán. El sulfato sódico se puede reemplazar convenientemente por tamices moleculares o por una eliminación azeotrópica del agua. Cabe señalar que el sulfato sódico no se ha añadido a la reacción realizada en condiciones sin disolvente debido a dificultades de agitación. La mezcla de reacción se ha calentado a 80°C durante 3 horas, después se han añadido 0,5 equivalentes de dodecanal y el medio de reacción se ha agitado a 80°C durante 3 horas más.

10

15

Los resultados se presentan en la tabla 1 y se comparan con los obtenidos con dodecanal solo.

Tabla 1. Acetalización de sorbitán con una mezcla de aldehídos de cadena corta y de cadena larga<sup>a</sup>:

Entrada	Aldehído	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (eq.)	Disolvente	Conversión Ald(C5) <sup>b</sup> (%)	Conversión Ald(C12) <sup>c</sup> (%)	Rendimiento aislado (1+2)	Relación C5:C12 <sup>c</sup>	Rendimiento 2
1	C12	1,5	THF	nd	87	-	-	39 <sup>d</sup>
2	C5/12	1,5	THF	94	86	69	31:69	81 <sup>e</sup>
3	C5/12	1,5	CPME	76	76	62	46:54	58 <sup>e</sup>
4	C12	0	sin	nd	60 (15 h)	-	-	36 <sup>d</sup>
5	C5/C12	0	sin	96	94 (3 h)	77	38:62	82 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>Condiciones experimentales: Sorbitán (20 g, 122 mmoles), valeraldehído (3,2 mL, 31 mmoles), AMBERLYST® A15 (0,5 g, 20% en peso), 80°C, 3 h, después dodecanal (6,9 mL, 31 mmoles), 80°C, 3 h. <sup>b</sup>Las conversiones se han determinado por los espectros <sup>1</sup>H-RMN. <sup>c</sup>Las tasas de conversión se han determinado por HPLC. <sup>d</sup>Rendimiento aislado. <sup>e</sup>Rendimiento calculado a partir del peso total recuperado y la relación de C5 / 12 tal como se obtiene por HPLC.

Después de la reacción, la mezcla bruta se ha purificado por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener una mezcla de acetales C5 / C12. La relación entre los acetales de sorbitán de C5 y C12 se ha determinado después mediante HPLC. El peso y el rendimiento en acetal dodeciliden-sorbitán (2) se han calculado a partir de estas informaciones. La mezcla de 3,5- y 5,6-O-dodeciliden-1,4-sorbitán (2) se ha obtenido con un rendimiento aislado de 39% (entrada 1) en presencia de disolvente y sin acetal intermedio tensioactivo. Sin embargo, con la síntesis de la mezcla 3,5- y 5,6-pentiliden-1,4-sorbitán (1) como agente tensioactivo, el acetal de sorbitán de cadena alquílica larga (2) deseado se ha aislado en un 81% en THF (entrada 2) y en un 58% en CPME (entrada 3). Además, el rendimiento aislado de acetal de pentilideno y dodecilideno obtenido era 69% de rendimiento aislado en THF y 62% en CPME. Sin disolvente, el fenómeno es aún más importante. En este caso, el sulfato sódico no se ha añadido con el fin de hacer posible la agitación magnética. En efecto, el rendimiento aislado en acetal dodeciliden-sorbitán ha aumentado de 36% a 82% debido a las características tensioactivas del pentiliden-sorbitán (entradas 4-5). Más exactamente, con la utilización del acetal pentiliden-sorbitán (1) *in situ*, la tasa de conversión de dodecanal

20

25

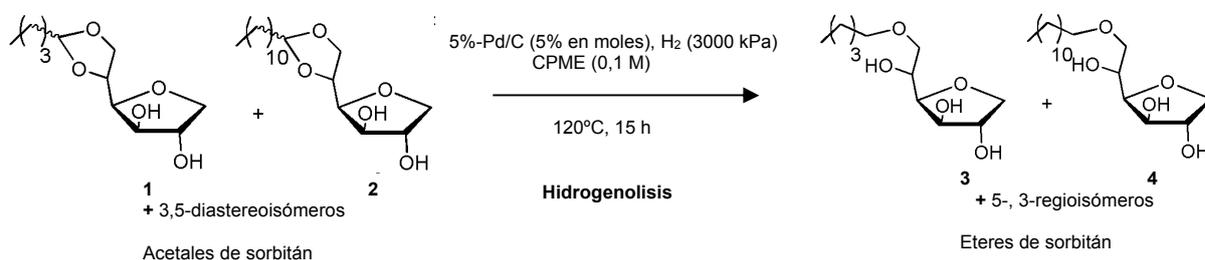
30

- 5 ha aumentado de 60% a 94% y es necesario un tiempo de reacción más corto. Estos resultados indican que el acetal de pentiliden-sorbitán permite la disolución de largas cadenas alquílicas hidrófobas en el medio y presenta propiedades de “solvo-tensioactivo” o “solvo-surfactante”. La utilización de tensioactivos intermedios contribuye a una mejor disolución de los reactivos disminuyendo la tensión superficial entre las fases polares y apolares. Se obtiene así el APG deseado. En efecto, el butanol sirve a la vez como disolvente y reactivo, para formar el O-butilglucósido que después va a ser miscible con el FOH (alcohol graso) durante la transglicosidación siguiente. Además, este método podría llevarse a cabo con oligosacáridos en un solo y mismo medio, dicho de otro modo, en un solo reactor.

Ejemplo 3: Hidrogenolisis de los acetales de C5 / C12

- 10 La hidrogenolisis de la mezcla de acetales de sorbitán de 3,5- y 5,6-pentilideno (**1**) y de dodecilideno (**2**) se ha realizado utilizando las condiciones ya descritas por los inventores en una solicitud de patente francesa precedente N° 14/01346. Las condiciones de hidrogenolisis optimizadas [5% en moles de Pd/ C (5%), 120°C, 3000 kPa (30 bar) de H<sub>2</sub>, CPME (0,1 M), con una velocidad de agitación mecánica de 800 revoluciones/min] se han utilizado para la síntesis de monoéteres de sorbitán en posición 3, 5 y 6 resultantes de los acetales de azúcar (**esquema 2**).

15



Esquema 2. Síntesis de mezclas de éteres de azúcar

Tabla 2. Hidrogenolisis de los acetales de sorbitán:

Entrada	Acetal de azúcar	Conversión (1+2) <sup>b</sup> (%)	Rendimiento aislado (3+4) <sup>d</sup>	Relación C5:C12 <sup>c</sup>	Rendimiento 4	Selectividad (%)
<b>1</b>	C12	97	-	-	55 <sup>d</sup>	57
<b>2*</b>	C5/12	65	18	36:64	17 <sup>e</sup>	26
<b>3</b>	C5/C12	>98	89	48:52	68 <sup>e</sup>	69

<sup>a</sup>Condiciones experimentales: sorbitán (20 mmoles), Pd / C (5% en moles, 5% de Pd), 120°C, 3000 kPa de H<sub>2</sub>, velocidad de agitación = 800 rpm \* agitación magnética, 15 h. <sup>b</sup>Conversiones determinadas por los espectros de <sup>1</sup>H RMN. <sup>c</sup>Rendimiento aislado. <sup>d</sup>Rendimientos calculados con la relación C5 / 12.

Reaction scheme showing the hydrogenolysis of sorbitan acetals. The reaction starts with two diastereoisomers (1 and 2) and proceeds to two regioisomers (3 and 4). The reaction conditions are Pd/C (5% en moles), H<sub>2</sub> (3000 kPa), CPME (0,1 M), 120°C, 24 h.

Los resultados se resumen en la Tabla 2. Partiendo de (3,5 + 5,6)-dodeciliden-sorbitán (**entrada 1**), el acetal (**2**) se ha transformado completamente. Sin embargo, en este caso, el rendimiento aislado en (6 + 5 + 3)-dodecilo de sorbitán (**4**) ha sido solamente 55%. Sin embargo, partiendo de la precedente mezcla de acetales de C5 / C12 de sorbitán (**entrada 2**), la conversión es más baja (65%). En efecto, bajo agitación mecánica, la conversión es total y la selectividad alcanza 69% en lugar de 57% sin acetal de pentiliden-sorbitán para obtener el producto deseado con 68% de rendimiento.

A partir de estos resultados, los inventores han demostrado que la etapa limitante de la acetalización con el aldehído de cadena alquílica larga podría ser mejorada por la utilización de un acetal de alquilo de cadena corta de sorbitán como producto intermedio que juega el papel de "solvo-tensioactivo" por dispersión del reactivo hidrófobo en un medio polar. Además, este estudio ha revelado que los éteres de sorbitán de largas cadenas alquílicas se pueden sintetizar con un mejor rendimiento a partir de la mezcla C5 / C12.

#### Ejemplo 4: Propiedades físico-químicas de los agentes tensioactivos sintetizados

##### Propiedades tensioactivas

Se pueden utilizar varios enfoques para estudiar las propiedades de los tensioactivos. En un primer paso, se han realizado pruebas de tensión superficial entre el aire y agua para determinar la evolución de las propiedades en función de la longitud de la cadena alquílica y de la cabeza polar.

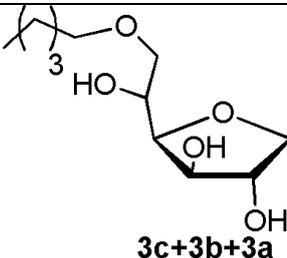
En el presente estudio, se han evaluado las características generales de los agentes tensioactivos midiendo la reducción de la tensión superficial saturada ( $\gamma_{\text{sat}}$ ) y la concentración micelar crítica (CMC) de la mezcla (**3 + 4**) obtenida anteriormente en agua a 25°C. Las propiedades tensioactivas se han comparado con las de los compuestos puros.

##### Tensión superficial de las disoluciones acuosas

La tensión superficial de disoluciones acuosas que contienen concentraciones crecientes de cada uno de los compuestos se ha medido por el método Du Noüy-Padday mediante una varilla de platino como sonda (método descrito en J.F. Padday, A.R. Pitt, R.M. Pashley, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1975, 71, 1919-1931). Los datos se representan gráficamente en la figura 1, que muestra el análisis de la tensión superficial en función de la concentración de los derivados de éteres de sorbitán C5EtSorb (losanges negros), C12EtSorb (discos negros), C5 / C12EtSorb (triángulos negros). El valor de la concentración micelar crítica (CMC) se indica mediante una pequeña flecha para C5EtSorb.

Para todos los compuestos se observa reducción de la tensión superficial del agua y el valor de saturación se alcanza a concentraciones muy bajas. Según las curvas, las concentraciones micelares críticas (CMC) y la tensión superficial de saturación se muestran en la tabla 3.

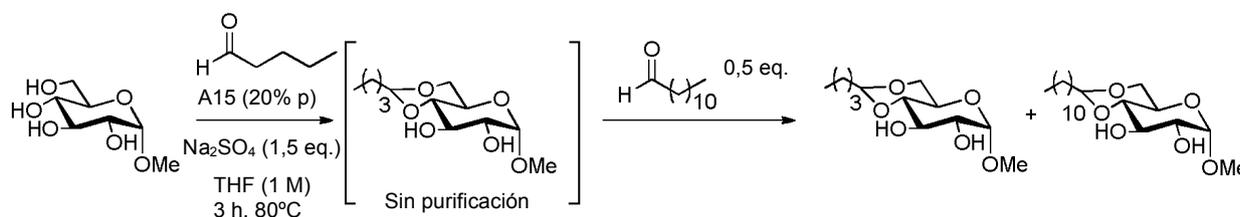
Tabla 3. Concentración mínima hidrotrópica (CMH) o concentración micelar crítica (CMC) y tensión superficial del agua ( $\gamma_{\text{sat}}$ ).

Producto	Relación (3c:3b:3a)/ (4c:4b:4a) <sup>a</sup>	CMC (mg/L)	$\gamma_{\text{sat}}$ (mN/m)
 <p><b>3c+3b+3a</b> 5-, 3-, 6-regioisómeros</p> <p><b>C5EtSorb</b></p>	26:33:41	1779	32
<b>C12EtSorb</b>	27:33:40	30,2	31
<b>C5/C12EtSorb (48/52)</b>	37:16:47/52:38:10	29,8	30
<sup>a</sup> Relación de medidas obtenidas por HPLC			

A partir de estos resultados, se puede concluir que para todos los compuestos se observa la reducción de la tensión superficial del agua y el valor de saturación se alcanza a concentraciones muy bajas. Además, se puede señalar que la mezcla de C5 / C12, en la relación 48:52, ha dado propiedades tensioactivas similares a las de dodecil-éter de sorbitán puro (por CMC para C5 / C12 de 29,8 mg / L y 30,2 mg / L para C12). Estos resultados demuestran la sinergia de la mezcla C5 / C12. Por tanto, el pentilo de sorbitán (3) permite aumentar la solubilidad de la mezcla al mismo tiempo que se obtienen características tensioactivas similares a las del dodecilo de sorbitán puro (4). En efecto, los docecilos de sorbitán inducen una disminución de la tensión superficial del agua incluso a baja concentración de la mezcla de tensioactivos. Con el pentil-éter de sorbitán, es necesaria una concentración de 1179 mg/L para disminuir la tensión superficial en 31 mN/m, mientras que una concentración de 29,8 mg/L de la mezcla C5 / C12 con solo 48% de pentilo de sorbitán es suficiente para alcanzar esta misma tensión superficial.

#### Ejemplo 5: Síntesis de acetales C5 / C12 de metilglucopiranosido

Se ha sintetizado 4,6-O-dodeciliden- $\alpha$ -D-metilglucopiranosido como en el ejemplo 2 con valeraldehído (0,5 equivalentes) en presencia de 20% en peso de AMBERLYST® 15 (A15) como catalizador ácido (ver esquema 3). Como se ha mencionado anteriormente, la reacción se puede realizar utilizando tetrahidrofurano anhidro (1 M) o metil-ciclopentil-éter (1 M) como disolvente o en condiciones sin disolvente. Además, se ha añadido sulfato sódico (1,5 equivalentes) como agente de deshidratación. La mezcla de reacción se ha calentado a 80°C durante 3 horas, después se ha añadido dodecanal (0,5 equivalentes) y el medio de reacción se ha agitado a 80°C durante 3 horas más.



Esquema 3. Síntesis de acetales C5/C12 de metilglucopiranosido

Los resultados se presentan en la tabla 4 y se comparan con los obtenidos con dodecanal solo.

Tabla 4. Acetalización de metilglucósido utilizando una mezcla de aldehídos de cadena corta y de cadena larga

Entrada	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (eq.)	Aldehído	Conversión Ald(C5) <sup>a</sup>	Conversión Ald(C12) <sup>b</sup>	Rendimiento aislado	Relación C5:C12 <sup>b</sup>	Rendimiento C12
1	1,5	C12	-	76	-		28
2	0,75+ 0,75	C5/C12	64	72	41	45:55	39

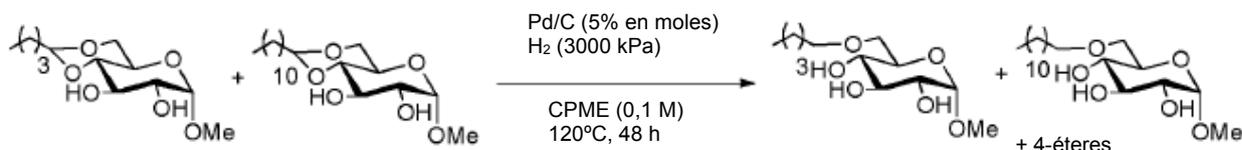
<sup>a</sup>Conversiones determinadas por <sup>1</sup>H RMN. <sup>b</sup>Relación determinada por HPLC

Después de la reacción, la mezcla bruta se ha purificado por cromatografía en columna de gel de sílice para dar una mezcla de acetales C5 / C12 de metilglucósido. La relación entre los acetales C5 y C12 de metilglucósido se ha determinado después por HPLC. El peso y el rendimiento en acetal dodeciliden-metilglucósido se han calculado a partir de estas informaciones.

Sin tensioactivo intermedio, se ha obtenido 4,6-O-decaniliden- $\alpha$ -D-metilglucopiranosido con un rendimiento aislado de 28% (**entrada 1**). Sin embargo, durante la síntesis de 4,6-O-pentiliden- $\alpha$ -D-metilglucopiranosido, se ha aislado el deseado acetal de metil- $\alpha$ -D-glucopiranosido de larga cadena alquílica en THF con un rendimiento mejorado de aproximadamente 39% (**entrada 2**). Estos resultados demuestran que 4,6-O-pentiliden- $\alpha$ -D-metilglucopiranosido permite la disolución del alquilo hidrófobo de cadena larga.

#### Ejemplo 6: Hidrogenolisis de los éteres C5 / C12 de metilglucopiranosido

Se ha realizado la hidrogenolisis de la mezcla de 4,6-O-dodeciliden- $\alpha$ -D-metilglucopiranosido utilizando las condiciones ya descritas en el ejemplo 3 (ver el esquema 4)



Esquema 4. Síntesis de los C5 / C12 EtMeGu

Tabla 5. Hidrogenolisis de los acetales de metilglucósido<sup>a</sup>

Entrada	Relación acetal C5:C12 <sup>b</sup>	Conv. <sup>c</sup>	Rendimiento aislado C5/C12 <sup>d</sup>	Relación éteres C5:C12 <sup>b</sup>	Rendimiento calculado C12 <sup>e</sup>
1	-	59	-	-	51
2	45:55	68	28	46:54	28

<sup>a</sup>Condiciones experimentales: acetales de metilglucósido (20 mmoles), Pd / C (5% en moles, 5% de Pd), CPME (200 mL), 120°C, 3000 kPa de H<sub>2</sub>, la velocidad de agitación es de 800 revoluciones por minuto, 15 h. <sup>b</sup>Relaciones determinadas por HPLC. <sup>c</sup>Conversiones determinadas por los espectros 1H RMN. <sup>d</sup>Rendimiento aislado. <sup>e</sup>Rendimiento calculado con la relación C5 / C12.

Los resultados se resumen en la tabla 5. A partir de (4,6)-O-dodeciliden- $\alpha$ -D-metilglucopiranósido (entrada 1), el acetal de azúcar se ha convertido en el 59%. Sin embargo, en este caso, el rendimiento calculado en (6 + 4)-O-dodecil- $\alpha$ -D-metilglucopiranósido ha sido solamente 51%. Sin embargo, partiendo de la precedente mezcla de acetales de C5 / C12 de metilglucósido (entrada 2), la conversión es más elevada (68%). En efecto, se ha obtenido dodecil- $\alpha$ -D-metilglucopiranósido con solamente 28% de rendimiento calculado. La utilización del acetal de glucósido con una cadena alquílica corta no permite aumentar el rendimiento en éter de glucósido de cadena alquílica larga.

Ejemplo 7: Propiedades fisico-químicas de los agentes tensioactivos sintetizados

#### 10 Propiedades tensioactivas

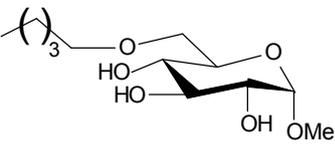
Las características generales de los agentes tensioactivos se han evaluado como en el ejemplo 4 midiendo la reducción de la tensión superficial saturada ( $\gamma_{\text{sat}}$ ) y la concentración micelar crítica (CMC) de la mezcla (C5 / C12MeGlu) obtenida anteriormente en agua a 25°C. Las propiedades tensioactivas se han comparado con las de los compuestos puros.

#### 15 Tensión superficial de las disoluciones acuosas

La tensión superficial de disoluciones acuosas que contienen concentraciones crecientes de cada uno de los compuestos se ha medido por el método de la placa mediante una varilla de platino como sonda (método Du Nouy-Padday como se describe en JF Padday, AR Pitt, RM Pashley, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1975, 71, 1919-1931). Los datos están representados en la figura 2, que muestra el análisis de la tensión superficial por la concentración de los derivados de éter de metilglucósido (C5EtMeGlu (estrella negra), C12EtMeGlu (losange negro), C5 / C12EtMeGlu (cruz negra)).

Para todos los compuestos, se observa reducción de la tensión superficial del agua y el valor de saturación se alcanza a concentraciones muy bajas. Según las curvas, las concentraciones micelares críticas (CMC) y la tensión superficial de saturación se dan en la tabla 6.

Tabla 6. Concentración mínima hidrotrópica (CMH) o concentración micelar crítica (CMC) y tensión superficial del agua ( $\gamma_{\text{sat}}$ )

Producto	CMC (mg/L)	$\gamma_{\text{sat}}$ (mN/m)
 <b>C5EtMeGlu</b>	8199	32
<b>C12EtMeGlu</b>	4,5	28
<b>C5/C12EtMeGlu (46/54)</b>	18,9	30

5 A partir de estos resultados y como se ha indicado anteriormente para los éteres de sorbitán, se puede concluir que para todos los compuestos se observa una reducción de la tensión superficial del agua y el valor de saturación se alcanza a concentraciones muy bajas. Además, se observan también propiedades tensioactivas similares entre la

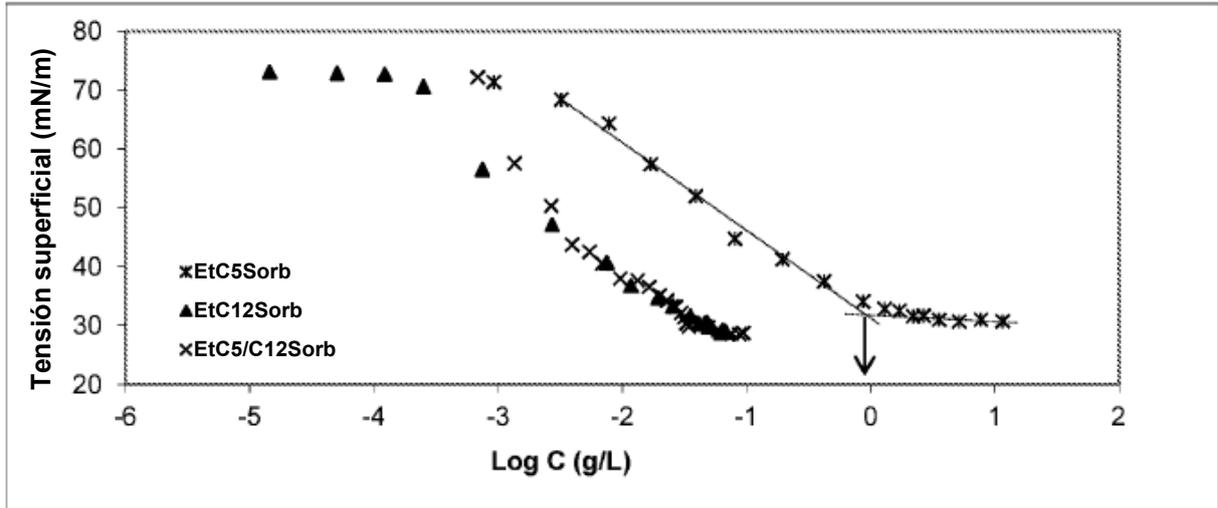
10 mezcla C5 / C12, en la relación 46:54, y el dodecilo de  $\alpha$ -D-metilglucopiranosido puro (con una CMC de 18,9 mg/L para la mezcla C5 / C12 y 4,5 mg/L para C12). Como se ha observado anteriormente en el ejemplo 4 para los éteres de sorbitán, estos resultados confirman la sinergia de la mezcla C5 / C12. En efecto, el pentil- $\alpha$ -D-metilglucopiranosido juega el papel de "solvo-tensioactivo" por la mejora de la solubilidad de la mezcla, y más concretamente del dodecilo de  $\alpha$ -D-metilglucopiranosido. Además, a baja concentración, el dodecilo de  $\alpha$ -D-metilglucopiranosido disminuye la tensión superficial del agua. Con pentil- $\alpha$ -D-metilglucopiranosido, es necesaria una concentración de 8199 mg/L para disminuir la tensión superficial en 32 mN/m mientras que solamente 18,9 mg/L de la mezcla C5 / C12 es necesaria para alcanzar una tensión superficial de 30 mN/m.

## REIVINDICACIONES

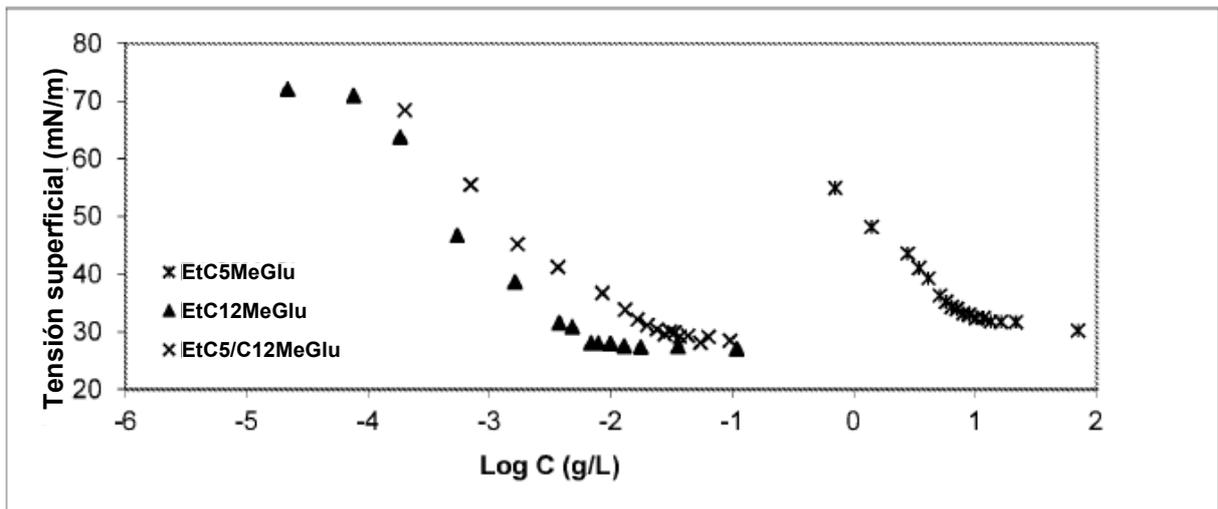
- 5 1. Procedimiento de obtención de una mezcla de alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-monoéter de sacárido y/o de derivado de sacárido y de alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéter de sacárido y/o de derivado de sacárido, siendo dicho derivado de sacárido un alquilglicósido o sacárido alquilado y/o sacárido hidrogenado y/o sacárido deshidratado, comprendiendo el procedimiento:
- 10 a) una primera etapa de acetalización o de trans-acetalización de un sacárido, de derivado de sacárido o de sus mezclas por un aldehído alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> o el acetal de éste,
- b) una segunda etapa consecutiva o simultánea de acetalización o de trans-acetalización del producto obtenido en a), del sacárido, del derivado de sacárido o de sus mezclas, por un aldehído alifático de C<sub>9</sub> a C<sub>18</sub> o el acetal de éste,
- c) una etapa de hidrogenolisis catalítica de los acetales de sacárido y/o de derivado de sacárido obtenidos en b), y
- d) una etapa de recuperación de una mezcla de alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-monoéter de sacárido y/o de derivado de sacárido y de alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéter de sacárido y/o de derivado de sacárido.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho derivado de sacárido es un anhidrosacárido, preferiblemente un monoanhidrosacárido o un alquilglicósido, preferiblemente un alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-glicósido.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que dicho sacárido es un monosacárido, un disacárido o un trisacárido.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho sacárido y/o el derivado de sacárido comprende 4 a 7 átomos de carbono, preferiblemente, dicho sacárido y/o el derivado de sacárido se selecciona de:
- 20 - una hexosa, preferiblemente seleccionada de un grupo constituido por glucosa, manosa, galactosa, alosa, altrosa, gulosa, idosa o talosa,
- un hexitano, preferiblemente seleccionado de un grupo constituido por 1,4-anhidro-D-sorbitol; 1,5-anhidro-D-sorbitol; 3,6-anhidro-D-sorbitol; 1,4 (3,6)-anhidro-D-manitol; 1,5-anhidro-D-manitol; 3,6-anhidro-D-galactitol; 1,5-anhidro-D-galactitol; 1,5-anhidro-D-talitol; y 2,5-anhidro-L-itol.
- 25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho derivado de sacárido es un alcohol de azúcar seleccionado del grupo constituido por eritritol, treitol, arabitol, xilitol, ribitol, manitol, sorbitol, galactitol, iditol, volemitol, isomalt, maltitol, lactitol, maltotritol, maltotetraitol y poliglicitol, preferiblemente cuando dicho sacárido es un alcohol de azúcar, el procedimiento comprende además una etapa de deshidratación antes de dicha etapa a) de primera acetalización o trans-acetalización.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho derivado de sacárido es un alquilglicósido seleccionado de un grupo constituido por metilglucósido, etilglucósido, propilglucósido, butilglucósido, metilxilósido, etilxilósido, propilxilósido, butilxilósido, metilmanósido, etilmanósido, propilmanósido, butilmanósido, metilgalactósido, etilgalactósido, propilgalactósido y butilgalactósido.
- 35 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el aldehído alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> es un aldehído alifático de C<sub>5</sub> o el acetal de éste y/o el aldehído alifático de C<sub>9</sub> a C<sub>18</sub> o el acetal de éste es un aldehído alifático de C<sub>12</sub> o el acetal de éste.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la relación molar de aldehído alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> o de C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub> o su acetal : sacárido, derivado de sacárido o sus mezclas está comprendida entre 5:1 y 1:5.
- 40 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la primera y/o la segunda etapa de acetalización o de trans-acetalización se realiza en presencia de un catalizador ácido, preferiblemente la primera y/o la segunda etapa de acetalización o de trans-acetalización se realiza en condiciones sin disolvente o en presencia de un disolvente polar.
- 45 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la hidrogenolisis se realiza a una temperatura comprendida entre 80 y 140°C y/o a una presión comprendida entre 1500 y 5000 kPa (15 y 50 bar), preferiblemente en presencia de un catalizador a base de metales preciosos, de metales comunes preferiblemente en el grupo de los metales féreos.
- 50 11. Composición que comprende una mezcla de isómeros de posición de alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-monoéter de sacárido o de derivado de sacárido y de isómeros de posición de alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéter de sacárido o de derivado de sacárido, en la que el derivado de sacárido es un sacárido alquilado y/o hidrogenado y/o deshidratado, y el sacárido es una hexosa.

12. Composición según la reivindicación 11, en la que el grupo alquilo(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>) es un alquilo(C<sub>5</sub>) y el grupo alquilo(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>) es un alquilo(C<sub>12</sub>), preferiblemente, el derivado de sacárido se selecciona de monoanhidrosorbitol o alquilglucósido, más preferiblemente el derivado de sacárido es metilglucósido.
- 5 13. Composición según la reivindicación 12, en la que la relación alquil(C<sub>5</sub>)-monoéter de sacárido o de derivado de sacárido / alquil(C<sub>12</sub>)-monoéter de sacárido o de derivado de sacárido está comprendida entre 5:95 y 95:5.
14. Utilización de la mezcla obtenida de acuerdo con el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como agente tensioactivo, preferiblemente dicho agente tensioactivo se selecciona de un detergente, emulsionante, estabilizante de emulsión, agente espumante, estabilizante de espuma, estabilizante de liposomas, dispersante y agente humectante.
- 10 15. Utilización de una composición que comprende una mezcla de alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-monoéter de sacárido y/o de derivado de sacárido y de alquil(C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-monoéter de sacárido y/o de derivado de sacárido según las reivindicaciones 11 a 13 como agente tensioactivo, preferiblemente dicho agente tensioactivo se selecciona de un detergente, emulsionante, estabilizante de emulsión, agente espumante, estabilizante de espuma, estabilizante de liposomas, dispersante y agente humectante.

15



**Fig. 1**



**Fig. 2**