

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 765 869**

(51) Int. Cl.:

C07C 67/03 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 67/31 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.02.2017 PCT/EP2017/052255**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **24.08.2017 WO17140510**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2017 E 17702135 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 3416938**

(54) Título: **Ésteres o amidas de ácido hidroxibenzoico alcoxilado**

(30) Prioridad:

17.02.2016 EP 16156196

(73) Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH**

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

11.06.2020

(72) Inventor/es:

**COHRS, CARSTEN;
DIEDERICHS, JAN;
LEINWEBER, DIRK;
MUTCH, KEVIN;
ROMANSKI, STEFFEN;
BATCHELOR, STEPHEN NORMAN y
BIRD, JAYNE MICHELLE**

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 765 869 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

Ésteres o amidas de ácido hidroxibenzoico alcoxilado

La presente invención se refiere al campo de los ésteres del ácido hidroxibenzoico alcoxilado y derivados de los mismos o amidas del ácido hidroxibenzoico alcoxilado y derivados de las mismas y a un método para su preparación.

5 Los ésteres o amidas del ácido hidroxibenzoico alcoxilado y sus derivados se pueden utilizar de manera ventajosa como agentes anti-redepositión en aplicaciones de lavado.

Los agentes anti-redepositión utilizados en los detergentes para ropa ayudan a evitar que la suciedad se vuelva a asentar en una tela después de que se haya eliminado durante el lavado. Esto puede lograrse, por ejemplo, dispersando la mancha en las aguas de lavado.

10 El lavado de las telas sucias con una composición del detergente para la ropa es esencialmente un proceso en dos etapas. En la primera etapa, el detergente debe eliminar la suciedad de la tela y suspenderla en el agua de lavado. En la segunda etapa, la composición del detergente debe evitar que la suciedad y otros materiales insolubles se vuelvan a depositar en la tela antes de que la tela se retire del agua de lavado o del agua de enjuague. Se sabe que los polímeros ayudan a ambos procesos. Por ejemplo, los polímeros de liberación de suciedad mejoran la eliminación de la suciedad de la tela, mientras que los polímeros anti-redepositión evitan que la suciedad eliminada se vuelva a depositar en la tela.

15 Los ejemplos de agentes anti-redepositión adecuados incluyen amidas de ácidos grasos, tensioactivos de fluorocarbono, ésteres de fosfato complejos, copolímeros de anhídrido maleico-estireno y derivados celulósicos tales como hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa, y similares.

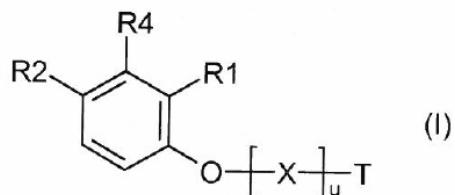
20 El documento de Patente US 4,240,918, por ejemplo, describe polímeros que tienen propiedades anti-ensuciamiento y anti-redepositión, por ejemplo, poliuretanos hidrófilos, ciertos copoliésteres y mezclas de los mismos.

El documento de Patente 4,548,744 describe óxidos de amina etoxilados solubles en agua que tienen propiedades de eliminación de las manchas arcillosas/anti re-deposición.

25 Sin embargo, muchos de los agentes anti-redepositión conocidos tienen la desventaja de que su rendimiento y efecto blanqueador en aplicaciones de lavado o lavandería son insuficientes.

Por lo tanto, el problema a resolver por la presente invención es proporcionar nuevos agentes anti-redepositión que tengan un rendimiento favorable y conduzcan a una "blancura" mejorada cuando se utilizan en aplicaciones de lavado o lavandería.

30 Sorprendentemente, se ha encontrado que este problema puede resolverse mediante alcoxilatos según la siguiente fórmula (I)



en donde

X se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi, preferiblemente se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi donde el número de grupos etoxi en las mezclas es mayor que el número de grupos propoxi y más preferiblemente X es etoxi,

T se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C₁-C₄, SO₃⁻, CH₂-COO⁻, sulfosuccinato y PO₃²⁻, preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en H y CH₃ y más preferiblemente es H,

R₁, R₂ y R₄ son H, CO-NR₈R₃ o COO-[X₁]_v-R₃, por lo cual dos de los sustituyentes R₁, R₂ y R₄ son H y el tercero de estos sustituyentes es CO-NR₈R₃ o COO-[X₁]_v-R₃ y preferiblemente es COO-[X₁]_v-R₃,

40 R₈ es H o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente H o CH₃ y más preferiblemente H,

R₃ es un grupo alquilo lineal o ramificado saturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, un grupo alquenilo lineal o ramificado mono- o poliinsaturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22

y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, preferiblemente fenilo, un grupo arilo de $(CH_2CH_2O)_m$, en donde el grupo arilo comprende de 6 a 10 átomos de carbono y m, en un promedio molar, es un número de desde 1 hasta 100, preferiblemente de desde 1 hasta 10, más preferiblemente de desde 1 hasta 3 e incluso más preferiblemente de desde 1 hasta 2, y preferiblemente un grupo arilo de $(CH_2CH_2O)_m$

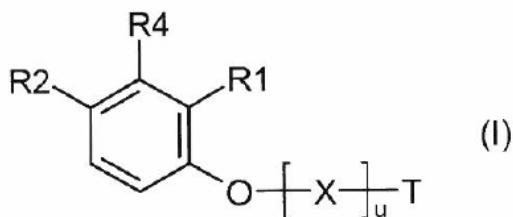
5 es un grupo fenilo de $(CH_2CH_2O)_m$, o un grupo alquilo lineal o ramificado de C_1-C_3 aril-sustituido en donde el grupo arilo comprende de 6 a 10 átomos de carbono, preferiblemente bencilo, pero en el caso, que R1 y R4 son H y R2 es COOR₃ (es decir $COO-[X_1]_v-R3$ en donde v = 0), R3 solo puede ser un grupo alquilo, un grupo alquenilo o un grupo arilo de $(CH_2CH_2O)_m$, como se definió anteriormente y el este caso R3 es preferiblemente un grupo alquilo o un grupo alquenilo como se definió anteriormente,

10 X₁ se selecciona de grupos etoxi y mezclas de gupos etoxi y propoxi, preferiblemente se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi donde el número de grupos etoxi en las mezclas es mayor que el número de grupos propoxi y más preferiblemente X₁ es etoxi,

15 u en un promedio molar, es un número de desde 3 hasta 100, preferiblemente de desde 5 hasta 60, más preferiblemente de desde 6 hasta 50, incluso más preferiblemente de desde 8 hasta 40 y particularmente preferible de desde 9 hasta 35, y

v en un promedio molar, es un número de desde 0 hasta 20, preferiblemente de desde 0 hasta 12, más preferiblemente de desde 0 hasta 10, incluso más preferiblemente de desde 0 hasta 8 y particularmente preferible de desde 0 a 7.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención son los alcoxilatos según la siguiente fórmula (I)



20 en donde

X se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi, preferiblemente se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi donde el número de grupos etoxi en las mezclas es mayor que el número de grupos propoxi y más preferiblemente X es etoxi,

25 T se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C₁-C₄, SO₃⁻, CH₂-COO⁻, sulfosuccinato y PO₃²⁻, preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en H y CH₃ y más preferiblemente es H,

R₁, R₂ y R₄ son H, CO-NR₈R₃ o COO-[X₁]_v-R₃, por lo cual dos de los sustituyentes R₁, R₂ y R₄ son H y el tercero de estos sustituyentes es CO-NR₈R₃ o COO-[X₁]_v-R₃ y preferiblemente es COO-[X₁]_v-R₃,

30 R₈ es H o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1-4 átomos de carbono, preferiblemente H o CH₃ y más preferiblemente H,

R₃ es un grupo alquilo lineal o ramificado saturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, un grupo alquenilo lineal o ramificado mono- o poliinsaturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, preferiblemente fenilo, un grupo arilo de $(CH_2CH_2O)_m$, en donde el grupo arilo comprende de 6 a 10 átomos de carbono y m, en un promedio molar, es un número de desde 1 hasta 100, preferiblemente de desde 1 hasta 10, más preferiblemente de desde 1 hasta 3 e incluso más preferiblemente de desde 1 hasta 2, y preferiblemente un grupo arilo de $(CH_2CH_2O)_m$

35 es un grupo fenilo de $(CH_2CH_2O)_m$, o un grupo alquilo lineal o ramificado de C_1-C_3 aril-sustituido en donde el grupo arilo comprende de 6 a 10 átomos de carbono, preferiblemente bencilo, pero en el caso, que R1 y R4 son H y R2 es COOR₃ (es decir $COO-[X_1]_v-R3$ en donde v = 0), R3 solo puede ser un grupo alquilo, un grupo alquenilo o un grupo arilo de $(CH_2CH_2O)_m$, como se definió anteriormente y el este caso R3 es preferiblemente un grupo alquilo o un grupo alquenilo como se definió anteriormente,

40 X₁ se selecciona de grupos etoxi y mezclas de gupos etoxi y propoxi, preferiblemente se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi donde el número de grupos etoxi en las mezclas es mayor que el número de grupos propoxi y más preferiblemente X₁ es etoxi,

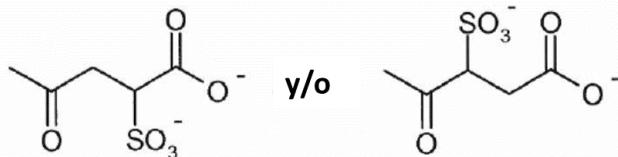
45 u en un promedio molar, es un número de desde 3 hasta 100, preferiblemente de desde 5 hasta 60, más

preferiblemente de desde 6 hasta 50, incluso más preferiblemente de desde 8 hasta 40 y particularmente preferible de desde 9 hasta 35, y

v en un promedio molar, es un número de desde 0 hasta 20, preferiblemente de desde 0 hasta 12, más preferiblemente de desde 0 hasta 10, incluso más preferiblemente de desde 0 hasta 8 y particularmente preferible de desde 0 a 7.

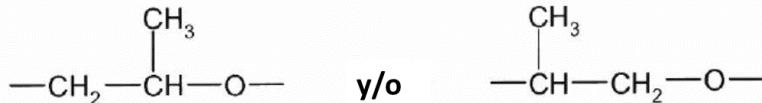
El sustituyente T en la fórmula (I) puede tener el significado “sulfosuccinato”.

El sulfosuccinato tiene la estructura



El grupo “etoxi”, por ejemplo, mencionado en las definiciones de “X” y “ X_1 ” en la fórmula (I) y también conocido como “etilenoxi” tiene la estructura $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$.

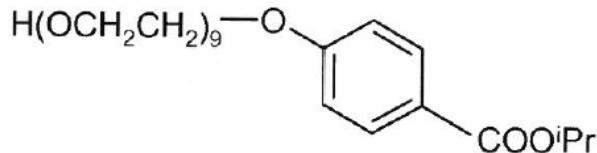
El grupo “propoxi”, por ejemplo, mencionado en las definiciones de “X” y “ X_1 ” en la fórmula (I) y también conocido como “propilenoxi” tiene la estructura



El sustituyente R3 en la fórmula (I) puede tener el significado “alquilo lineal o ramificado de C₁-C₃ aril sustituido”. El grupo alquilo lineal o ramificado de C₁-C₃ aril sustituido indica un grupo alquilo lineal o ramificado de C₁-C₃ que está sustituido por un grupo arilo. El grupo arilo comprende preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono y más preferiblemente es fenilo. Particularmente preferible, el sustituyente “alquilo lineal o ramificado de C₁-C₃ aril sustituido” es el bencilo C₆H₅-CH₂-.

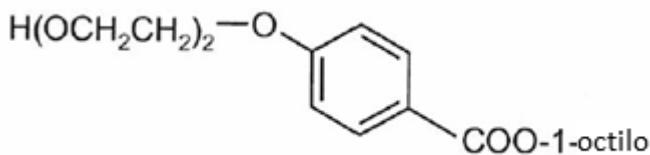
Los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I) muestran un rendimiento favorable como agentes anti-redepositión en aplicaciones de lavado o lavandería. Muestran un rendimiento favorable como dispersantes y en aplicaciones de lavado o lavandería conducen a una “blancura” mejorada. Además, los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I) muestran una estabilidad favorable y, en particular, una estabilidad hidrolítica favorable. Preferiblemente, los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I) muestran además una biodegradabilidad favorable.

Ciertos ésteres del ácido hidroxibenzoico alcoxilado ya se describen en técnicas anteriores, por ejemplo, en el documento de Patente JP 2009-256214, compuestos tales como

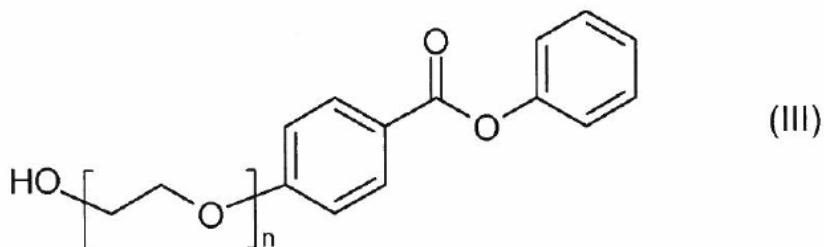
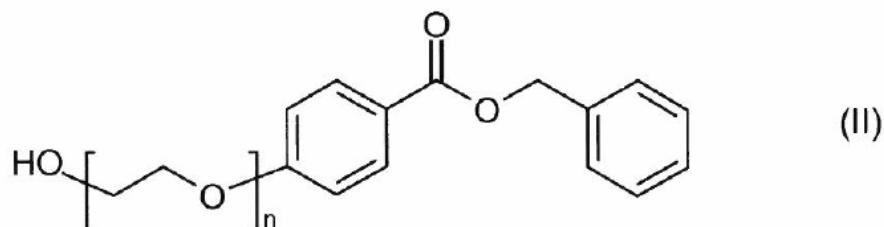


en donde “ iPr ” indica un resto isopropilo $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,

en el documento de Patente US 5,480,761 compuestos tales como



y en el documento de Patente EP 2 703 347 compuestos tales como aquellos de las siguientes fórmulas (II) y (III)



- 5 Preferiblemente, en los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I)

X se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi, preferiblemente se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi donde el número de grupos etoxi en las mezclas es mayor que el número de grupos propoxi y más preferiblemente X es etoxi,

- 10 T se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C₁-C₄, SO₃⁻, CH₂-COO⁻, sulfosuccinato y PO₃²⁻, preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en H y CH₃ y más preferiblemente es H,

R₁, R₂ y R₄ son H, CO-NR₈R₃ o COO-[X₁]_v-R₃, por lo cual dos de los sustituyentes R₁, R₂ y R₄ son H y el tercero de estos sustituyentes es CO-NR₈R₃ o COO-[X₁]_v-R₃ y preferiblemente es COO-[X₁]_v-R₃,

R₈ es H o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente H o CH₃ y más preferiblemente H,

- 15 R₃ es un grupo alquilo lineal o ramificado saturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, un grupo alquenilo lineal o ramificado mono- o poliinsaturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono o un fenilo de (CH₂CH₂O)_m, en donde m, en un promedio molar, es un número de desde 1 hasta 100, preferiblemente de desde 1 hasta 10, más preferiblemente de desde 1 hasta 3 e incluso más preferiblemente de desde 1 hasta 2, y en el caso, que R₁ o R₄ sea COO-[X₁]_v-R₃ y los otros 20 sustituyentes de R₁, R₂ y R₄ sean H y preferiblemente en el caso que R₁ sea COO-[X₁]_v-R₃ y R₂ y R₄ sean H, R₃ puede ser también fenilo o bencilo y preferiblemente puede ser bencilo,

X₁ se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi, preferiblemente se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi donde el número de grupos etoxi en las mezclas es mayor que el número de grupos propoxi y más preferiblemente X₁ es etoxi,

- 25 v en un promedio molar, es un número de desde 3 hasta 100, preferiblemente de desde 5 hasta 60, más

preferiblemente de desde 6 hasta 50, incluso más preferiblemente de desde 8 hasta 40 y particularmente preferible de desde 9 hasta 35, y

5 v en un promedio molar, es un número de desde 0 hasta 20, preferiblemente de desde 0 hasta 12, más preferiblemente de desde 0 hasta 10, incluso más preferiblemente de desde 0 hasta 8 y particularmente preferible de desde 0 hasta 7.

En los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I), preferiblemente dos de los sustituyentes R1, R2 y R4 son H y el tercero de estos sustituyentes es COO-[X₁]_v-R3 y la suma de u + v, en un promedio molar, es un número de desde 3 hasta 100, preferiblemente de desde 5 hasta 60, más preferiblemente de desde 6 hasta 50, incluso más preferiblemente de desde 8 hasta 40 y particularmente preferible de desde 9 hasta 35.

10 En los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I), más preferiblemente dos de los sustituyentes R1, R2 y R4 son H y el tercero de estos sustituyentes es COOR3. En estos alcoxilatos de la invención según la fórmula (I), la variable "v" en el sustituyente COO-[X₁]_v-R3 es 0.

15 Ejemplos explícitos para la suma de u + v en los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I), en donde dos de los sustituyentes R1, R2 y R4 son H y el tercero de estos sustituyentes es COO-[X₁]_v-R3, son, en un promedio molar, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 o 32. Ejemplos explícitos para la variable u en los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I), en donde dos de los sustituyentes R1, R2 y R4 son H y el tercero de estos sustituyentes es o CO-NR₂R3 o COOR3 (es decir, COO-[X₁]_v-R3 en donde v es 0), son, en un promedio molar, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 o 32.

En los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I), R4 es preferiblemente H.

20 Particularmente preferible, en los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I)

X se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi, preferiblemente se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi donde el número de grupos etoxi en las mezclas es mayor que el número de grupos propoxi y más preferiblemente X es etoxi,

T es H,

25 R1 y R2 son H o COOR3, por lo que uno de los sustituyentes R1 y R2 es H y el otro de estos sustituyentes es COOR3,

30 R3 es un grupo alquilo saturado lineal o ramificado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, un grupo alquenilo lineal o ramificado mono- o poliinsaturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono o fenilo de (CH₂CH₂O)_m, en donde m, en un promedio molar, es un número de desde 1 hasta 100, preferiblemente de desde 1 hasta 10, más preferiblemente de desde 1 hasta 3 e incluso más preferiblemente de desde 1 hasta 2, y en el caso, que R1 sea COOR3 y R2 sea H, R3 puede ser también fenilo o bencilo y preferiblemente puede también ser bencilo,

R4 es H, y

35 u en un promedio molar, es un número de desde 3 hasta 100, preferiblemente de desde 5 hasta 60, más preferiblemente de desde 6 hasta 50, incluso más preferiblemente de desde 8 hasta 40 y particularmente preferible de desde 9 hasta 35.

40 En el caso de que T en la fórmula (I) se seleccione del grupo que consiste en SO₃⁻, CH₂-COO⁻, sulfosuccinato y PO₃²⁻, los alcoxilatos de fórmula (I) de la invención comprenden un contra catión. Este contra catión se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en iones de metales alcalinos, iones de metales alcalinotérreos y NH₄⁺, más preferiblemente del grupo que consiste en Na⁺ y NH₄⁺.

En una realización preferida de la invención, T en los alcoxilatos de la invención de fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en SO₃⁻, CH₂-COO⁻, sulfosuccinato y PO₃²⁻.

En otra realización preferida de la invención, T en los alcoxilatos de la invención de fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en H y alquilo de C₁-C₄.

45 Más preferiblemente, T en los alcoxilatos de la invención de fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en H y CH₃ e incluso más preferiblemente es H.

En una realización preferida de la invención, R1 y R4 en los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I) son H y R2 en los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I) es COOR3.

50 En otra realización preferida de la invención, R1 en los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I) es COOR3 y R2 y R4 en los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I) son H.

En otra realización preferida de la invención, R4 en los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I) es COOR3 y R1 y R2 en los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I) son H.

En una realización preferida adicional de la invención, R3 en los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I) es un grupo alquilo saturado lineal o ramificado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono o un grupo alquenilo lineal o ramificado mono- o poliinsaturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono y en el caso que R1 sea COOR3 y R2 y R4 sean H, R3 puede ser también fenilo o bencilo y preferiblemente puede ser también bencilo.

En otra realización preferida de la invención, R3 en los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I) es un grupo alquilo saturado lineal o ramificado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono o un grupo alquenilo lineal o ramificado mono- o poliinsaturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono o fenilo de $(CH_2CH_2O)_m$, donde m, en un promedio molar, es un número de desde 1 hasta 100, preferiblemente de desde 1 hasta 10, más preferiblemente de desde 1 hasta 3 e incluso más preferiblemente de desde 1 hasta 2.

En una realización más preferida de la invención, R3 en los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I) es un fenilo de $(CH_2CH_2O)_m$, donde m, en un promedio molar, es un número de desde 1 hasta 10, preferiblemente de desde 1 hasta 3 y más preferiblemente de desde 1 hasta 2.

Incluso más preferiblemente, R3 en los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I) es un grupo alquilo saturado lineal o ramificado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono o un grupo alquenilo lineal o ramificado mono- o poliinsaturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono.

Particularmente preferible, R3 en los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en n-hexilo, 3-metil-3-pentilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, laurilo, n-tridecilo, isotrídeccilo, miristilo, n-pentadecilo, cetilo, palmitoleilo, n-heptadecilo, estearilo, oleilo, n-nonadecilo, arachidilo, heneicosilo, behenilo, erucilo, n-tetracosanilo, cerilo, 1-heptacosanilo, n-octacosanilo, n-nonacosanilo y miricilo.

Extraordinariamente preferible, R3 en los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en estearilo, oleilo e isotrídeccilo. Miembros preferidos de este grupo son oleilo e isotrídeccilo.

En realizaciones particularmente preferidas de la invención en los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I)

a) R1 y R4 son H, R2 es COOR3, R3 es oleilo, X es etoxi, T es H y u, en un promedio molar, es un número de desde 8 a 28, o

b) R1 y R4 son H, R2 es COOR3, R3 es isotrídeccilo, X es etoxi, T es H y u, en un promedio molar, es un número de desde 8 a 16, o

c) R1 y R4 son H, R2 es COOR3, R3 es isotrídeccilo, X es etoxi, T es H y u, en un promedio molar, es un número de desde 17 a 28, o

d) R1 es COOR3, R2 y R4 son H, R3 es oleilo, X es etoxi, T es H y u, en un promedio molar, es un número de desde 6 hasta 12.

Los alcoxilatos de la invención

mentionados anteriormente en a) se pueden preparar según los Ejemplos 8 o 9, aquellos

mentionados anteriormente en b) se pueden preparar según el Ejemplo 10, aquellos

mentionados anteriormente en c) se pueden preparar según el Ejemplo 11, y aquellos

40 mencionados anteriormente en d) se pueden preparar según el Ejemplo 7.

El ejemplo isotrídeccilo R3 corresponde preferiblemente al resto R3 en el alcohol isotrídeccílico R3-OH que se produce por la hidroformulación del buteno trimerizado y más preferiblemente por la hidroformulación del n-buteno trimerizado.

En una realización preferida de la invención los alcoxilatos de la invención son compuestos individuales según la fórmula (I).

En otra realización preferida de la invención los alcoxilatos de la invención son mezclas de dos o más compuestos según la fórmula (I).

Entre los compuestos individuales según la fórmula (I) y las mezclas de dos o más compuestos según la fórmula (I) se prefieren las mezclas.

Un objetivo adicional de la presente invención es un método para preparar los alcoxilatos de la invención según la fórmula (I).

- Preferiblemente, el método de la invención para preparar los alcoxilatos de la invención de fórmula (I) en donde uno de los sustituyentes R1, R2 o R4 es $\text{COO-[X}_1\text{]-R}_3$, se realiza como se describe a continuación. En una primera etapa el ácido orto-, meta- o para-hidroxibenzoico se esterifica o un éster del ácido orto-, meta- o para-hidroxibenzoico de un alcohol con 1 a 4 átomos de carbono y preferiblemente los ésteres de metilo se transesterifican, en cada caso con un alcohol $\text{HO-[X}_1\text{]-R}_3$, en donde X_1 , v y R_3 tienen el significado dado anteriormente y preferiblemente con R3-OH a una temperatura de desde 140 a 250°C y preferiblemente de desde 150 a 230°C, en presencia de un catalizador, preferiblemente un ácido o una base, más preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en un carbonato alcalino, un carbonato alcalinotérreo, ácidos sulfónicos alquílicos y ácidos sulfónicos arílicos e incluso más preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en carbonato de sodio, carbonato de potasio y ácido p-toluensulfónico. En una segunda etapa el éster obtenido en la primera etapa se hace reaccionar con óxido de etileno y/o óxido de propileno, preferiblemente solo con óxido de etileno, aunque en el caso de que reaccionen tanto el óxido de etileno como el óxido de propileno, esto se hace preferiblemente con más óxido de etileno que óxido de propileno y en este caso, además, preferiblemente de manera simultánea o sucesiva. La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador, preferiblemente una base o un catalizador de cianuro de doble metal, más preferiblemente un metóxido alcalino o hidróxido alcalino, incluso más preferiblemente metóxido de sodio, metóxido de potasio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, particularmente preferible metóxido de sodio o metóxido de potasio y extraordinariamente preferible metóxido de sodio, a una presión de desde 1 hasta 100 bares y preferiblemente de desde 2 hasta 10 bares, y a una temperatura de desde 75 hasta 220°C, preferiblemente de desde 100 hasta 200°C y más preferiblemente de desde 130 hasta 150°C y en una tercera etapa opcional el producto de reacción de la segunda etapa se hace reaccionar con un agente alquilante que proporciona un grupo alquilo de C₁-C₄, con un agente carboximetilante, con un agente sulfatante, con un agente fosfatante o con un agente sulfosuccinante.
- Preferiblemente, en la primera etapa del método de la invención para preparar los alcoxilatos de la invención de fórmula (I) en donde uno de los sustituyentes R1, R2 o R4 sea $\text{COO-[X}_1\text{]-R}_3$, un ácido orto- o para-hidroxibenzoico se esterifica o un éster del ácido orto- o para-hidroxibenzoico de un alcohol con 1 a 4 átomos de carbono y preferiblemente ésteres de metilo se transesterifican, en cada caso con un alcohol $\text{HO-[X}_1\text{]-R}_3$, en donde X_1 , v y R_3 tienen el significado dado anteriormente y preferiblemente con R3-OH.
- En una realización preferida del método de la invención para preparar los alcoxilatos de la invención de fórmula (I) en donde uno de los sustituyentes R1, R2 o R4 es $\text{COO-[X}_1\text{]-R}_3$, no se lleva a cabo la tercera etapa opcional.
- En otra realización preferida del método de la invención para preparar los alcoxilatos de la invención de fórmula (I) en donde uno de los sustituyentes R1, R2 o R4 es $\text{COO-[X}_1\text{]-R}_3$, se lleva a cabo la tercera etapa opcional.
- Preferiblemente, el método de la invención para preparar los alcoxilatos de la invención de fórmula (I) en donde uno de los sustituyentes R1, R2 o R4 es CO-NR₈R₃, se realiza como se describe a continuación. En una primera etapa el cloruro del ácido orto-, meta- o para-hidroxibenzoico o el éster metílico del ácido orto-, meta- o para-hidroxibenzoico se hace reaccionar con una amina HNR₈R₃, en donde R₃ y R₈ tienen el significado dado anteriormente. En una segunda etapa la amida obtenida en la primera etapa se hace reaccionar con óxido de etileno y/o óxido de propileno, preferiblemente con solo óxido de etileno, aunque en el caso de que reaccionen tanto el óxido de etileno como el óxido de propileno, esto se hace preferiblemente con más óxido de etileno que óxido de propileno y en este caso, además, preferiblemente de manera simultánea o sucesiva. La reacción se realiza en presencia de un catalizador, preferiblemente un catalizador de una base o de un cianuro de doble metal, más preferiblemente un metóxido alcalino o hidróxido alcalino, incluso más preferiblemente metóxido de sodio, metóxido de potasio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, particularmente preferible metóxido de sodio o metóxido de potasio y extraordinariamente preferible metóxido de sodio, a una presión de desde 1 a 100 bares y preferiblemente de desde 2 a 10 bares, y a una temperatura de desde 75°C hasta 220°C, preferiblemente de desde 100 hasta 200°C y más preferiblemente de desde 130 hasta 150°C y en una tercera etapa opcional el producto de reacción de la segunda etapa se hace reaccionar con un agente alquilante que proporciona un grupo alquilo de C₁-C₄, con un agente carboximetilante, con un agente sulfatante, con un agente fosfatante o con un agente sulfosuccinante.
- Preferiblemente, en la primera etapa del método de la invención para preparar los alcoxilatos de la invención de fórmula (I) en donde uno de los sustituyentes R1, R2 o R4 es CO-NR₈R₃, el cloruro del ácido orto- o para-hidroxibenzoico o el éster metílico del ácido orto- o para-hidroxibenzoico se hace reaccionar con una amina HNR₈R₃, en donde R₃ y R₈ tienen el significado dado anteriormente.
- En una realización preferida del método de la invención para preparar los alcoxilatos de la invención de fórmula (I) en donde uno de los sustituyentes R1, R2 o R4 es CO-NR₈R₃, no se lleva a cabo la tercera etapa opcional.
- En otra realización preferida del método de la invención para preparar los alcoxilatos de la invención de fórmula (I) en donde uno de los sustituyentes R1, R2 o R4 es CO-NR₈R₃, se realiza la tercera etapa opcional.
- En la tercera etapa opcional del método de la invención para preparar los alcoxilatos de la invención de fórmula (I) el

producto de reacción de la segunda etapa se hace reaccionar con un agente alquilante que proporciona un grupo alquilo de C₁-C₄, con un agente carboximetilante, con un agente sulfatante, con un agente fosfatante o con un agente sulfosuccinante.

5 Agentes alquilantes adecuados que proporcionan grupos alquilo de C₁-C₄ son, por ejemplo, dialquilsulfatos con grupos alquilo de C₁-C₄ y preferiblemente dimetilsulfato, alquilhalogenuros de C₁-C₄, preferiblemente cloruros-, bromuros- o ioduros- de alquilo, de C₁-C₄ y más preferiblemente cloruros de alquilo de C₁-C₄, alquiltosilatos de C₁-C₄ o alquilmesilatos de C₁-C₄.

Agentes carboximetilantes adecuados son, por ejemplo, ácido cloroacético, ácido bromoacético, ácido iodoacético o sus sales y preferiblemente ácido cloroacético.

10 Agentes sulfatantes adecuados son, por ejemplo, SO₃ o ácido amidosulfónico.

Agentes fosfatantes adecuados son, por ejemplo, ácido polifósfrico, óxidos fosforosos tales como P₂O₅, PCl₃ en combinación con una reacción de oxidación y PCl₅ o POCl₃ en combinación con una hidrólisis.

Agentes sulfosuccinantes adecuados son, por ejemplo, anhídrido maleico en combinación con sulfito.

15 Las reacciones de un compuesto que comprende un grupo OH con un agente alquilante que proporciona un grupo alquilo de C₁-C₄, con un agente carboximetilante, con un agente sulfatante, con un agente fosfatante o con un agente sulfosuccinante ya son conocidas. Reacciones de este tipo se describen, por ejemplo, en el documento de Patente WO 2008/138486 A1.

20 Realizaciones preferidas adicionales de la invención resultan de la combinación de dos o más de las realizaciones de la invención preferidas, más preferidas, incluso más preferidas, particularmente preferidas y extraordinariamente preferidas.

Los ejemplos siguientes tienen la intención de ilustrar la invención en detalle sin, sin embargo, limitarla a los mismos.

Ejemplos

El salicilato de bencilo se utilizó tal como se compró a Sigma-Aldrich.

El alcohol oleílico (HD-Ocenol® 70/75 V) se utilizó tal como se compró a BASF.

25 El alcohol isotridecílico (Marlipal® 013) se utilizó tal como se compró a Sasol.

El alcohol isotridecílico y el alcohol oleílico se utilizaron en una calidad de grado técnico y sus masas moleculares se determinaron antes de su uso midiendo el valor de hidroxilo (valor OH) y calculando posteriormente el peso molecular (por función hidroxilo, "Gebrauchsmol"). En este caso, el valor de OH puede medirse según la norma DIN 53240.

30 El grado de alcoxilación de los alcoxilatos de la invención se puede verificar utilizando espectroscopia de NMR. El grado de etoxilación de los ejemplos descritos se verificó utilizando espectroscopia de ¹H-NMR en analogía con el método descrito en R. Stevanova, D. Rankoff, S. Panayotova, S.L. Spassov, J. Am. Oil. Chem. Soc., 65, 1516-1518 (1988). Para este fin, las muestras se derivatizan haciéndolas reaccionar con tricloro acetil isocianato y se midieron como disoluciones en cloroformo deuterado que contienen un 1% en peso (1 wt.-%) de tetrametil silano como patrón interno.

35 Los contenidos residuales de ácido salicílico y ácido 4-hidroxibenzoico se determinaron mediante Cromatografía Líquida de alta Eficacia (HPLC) después de la calibración con los materiales puros. Los análisis se llevaron a cabo utilizando una columna Ascentis Express RP-amida (150 mm de longitud y 4,6 mm de diámetro con el tamaño de partícula de sílice de 2,7 µm). Los compuestos se detectaron utilizando un detector de red de diodos (diodo array)

40 (DAD, λ1 = 254 nm (ácido hidroxibenzoico), λ2 = 303 nm (ácido hidroxibenzoico). Una mezcla de eluyentes de A: 0,1% (v/v) ácido fórmico en agua y B: acetonitrilo/metanol 50/50 (v/v) se utilizó en el siguiente perfil: 0-3 minutos: 30% (v/v) B, 3-20 minutos: 80% (v/v) B, 20-22 minutos: 100% (v/v) B, 22-30 minutos: 30% (v/v) B. El sistema se hizo funcionar a una temperatura de 40°C con una velocidad de flujo de 1,4 ml/minuto. Para la preparación de la muestra, 50 mg de la muestra se disolvieron en 10 ml de eluyente B.

45 Las reacciones de esterificación de los Ejemplos 1-4 se controlaron mediante la determinación del contenido residual de alcohol oleílico y alcohol isotridecílico mediante GC-FID. La calibración se llevó a cabo con materiales de partida puros. La cromatografía de gases (GC) se realizó utilizando un Hewlett Packard GC 6890 con un muestreador automático, acoplado con un detector de llama (fid). Las muestras se separaron en una columna DB-5 de película de 0,52 µm, de 25 m x 0,32 mm. La temperatura de la columna se mantuvo inicialmente a 40°C durante 2 minutos, 50 después la temperatura se elevó a 250°C a una velocidad de 10°C por minuto y se mantuvo durante 6,5 minutos. La temperatura del inyector se mantuvo a 250°C, la temperatura del detector se mantuvo a 250°C y el volumen de inyección fue 1,0 µL en el modo Split. Se utilizó helio como el gas portador con una presión constante de 0,9 bares. Las muestras se prepararon mediante dilución de 500 mg de muestra con 5 ml de metanol.

La cromatografía en capa fina (TLC) se realizó utilizando placas de TLC Silica Gel 60 F254 de Merck. Los compuestos aromáticos se detectaron mediante luz ultravioleta (254 y 366 nm simultáneamente). Como el eluyente, se utilizó una mezcla de hexanos/acetato de etilo = 1:1.

Ejemplo 1

5 379,4 g (1,4 moles) de alcohol oleílico, 213,0 g (1,4 moles) de salicilato de metilo y 6,0 g (43,4 mmol) de carbonato de potasio se disolvieron en 200 ml de xileno en un matraz de fondo redondo de 1 litro equipado con un agitador KPG, un condensador de reflujo y un termómetro. La mezcla de reacción se calentó a reflujo (150 – 160°C) bajo atmósfera de nitrógeno durante 11 horas. Después de este tiempo, el estado de la reacción se verificó mediante cromatografía en capa fina (TLC; acetato de etilo:heptano = 3:2) y no se encontró salicilato de metilo.

10 La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se lavó tres veces con 200 ml de disolución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y tres veces con 200 ml de agua. La fase orgánica se secó con MgSO₄ y el disolvente se eliminó bajo presión reducida. Después del tratamiento descrito, 409,6 g del producto se obtuvo como un aceite marrón oscuro. El contenido residual de salicilato de metilo fue < 0,1% en peso como se determinó mediante cromatografía de gases (GC).

Ejemplo 2

15 352,3 g (1,3 moles) de alcohol oleílico, 179,6 g (1,3 moles) del ácido 4-hidroxibenzoico y 1,2 g (6,5 mmoles) de ácido p-toluensulfónico se añadieron a un matraz de fondo redondo de 1 litro equipado con un agitador KPG, un puente de destilación, un condensador de reflujo y un termómetro. La mezcla de reacción se calentó a 170°C bajo atmósfera de nitrógeno. La reacción se agitó a 170°C durante 8 horas y durante ese tiempo se destiló el agua de la reacción.

20 Posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a 200°C. La mezcla de reacción se agitó a 200°C durante 8 horas y durante ese tiempo se destiló el agua de la reacción.

25 La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y 483,1 g del producto se obtuvieron y analizaron. El contenido residual del ácido 4-hidroxibenzoico fue 0,25% en peso como se determinó mediante Cromatografía Líquida de alta Eficacia (HPLC) y el contenido residual de alcohol oleílico fue 0,1% en peso como se determinó mediante cromatografía de gases (GC).

Ejemplo 3

30 303,8 g (1,5 moles) de alcohol isotridecílico, 207,2 g (1,5 moles) de ácido 4-hidroxibenzoico y 1,4 g (7,5 mmoles) de ácido p-toluensulfónico se añadieron a un matraz de fondo redondo de 1 litro equipado con un agitador KPG, un puente de destilación, un condensador de reflujo y un termómetro. La mezcla de reacción se calentó a 170°C bajo atmósfera de nitrógeno. La reacción se agitó a 170°C durante 8 horas y durante ese tiempo se destiló el agua de la reacción. Posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a 200°C. La mezcla de reacción se agitó a 200°C durante 8 horas y durante ese tiempo se destiló el agua de la reacción.

35 La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y 444,1 g del producto se obtuvieron y analizaron. El contenido residual del ácido 4-hidroxibenzoico fue 0,64% en peso como se determinó mediante HPLC y el contenido residual de alcohol isotridecílico fue < 0,1% en peso como se determinó mediante cromatografía de gases (GC).

Procedimiento general para la etoxilación de ésteres hidroxiaromáticos:

40 El éster hidroxiaromático se introdujo en un autoclave de laboratorio seco y limpio. Se añadió una disolución de metóxido de sodio en metanol con agitación y después el autoclave se purgó con nitrógeno. Después de un ensayo de presión exitoso, la presión en el autoclave se redujo nuevamente a la presión atmosférica. Después se aplicó vacío completo y la mezcla de reacción se calentó hasta 120°C para la eliminación del metanol. Este secado se continuó durante 2 horas a 120°C. Después de eso, el vacío se compensó con nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó a 140°C. A esta temperatura se añadió una cantidad segura de óxido de etileno (EO) y se observó la presión hasta que comenzó la reacción (presión disminuida). En las siguientes 7 a 17 horas el óxido de etileno restante se añadió a 140°C y se continuó agitando durante una a dos horas para completar la reacción. Después la mezcla de reacción se enfrió a 100°C y se aplicó vacío durante 30 minutos para eliminar el óxido de etileno residual. Después de eso, el vacío se compensó con nitrógeno, la mezcla de reacción se enfrió a 80°C y se introdujo en el matraz.

Ejemplo 4 – etoxilación de salicilato de bencilo con 10 equivalentes de EO

45 156,8 g de salicilato de bencilo y 1,2 g de disolución de metóxido de sodio (30% en peso en metanol) se hicieron reaccionar con 302,3 g de óxido de etileno (10 mol EO/mol) como se describió en el procedimiento general para la etoxilación de ésteres hidroxiaromáticos. 206,7 g del producto (aceite marrón) se descargaron del reactor.

Ejemplo 5 – etoxilación de salicilato de bencilo con 20 equivalentes de EO

50 El producto restante del Ejemplo 4 (252,4 g, calculado) se hizo reaccionar con 166,2 g de óxido de etileno adicionales (10 mol EO/mol) como se describió en el procedimiento general para la etoxilación de ésteres hidroxiaromáticos. 206,9 g del producto (aceite marrón) se descargaron del reactor.

Ejemplo 6 – etoxilación de salicilato de bencilo con 30 equivalentes de EO

El producto restante del Ejemplo 5 (211,7 g, calculado) se hizo reaccionar con 84,1 g de óxido de etileno adicionales (10 mol EO/mol) como se describió en el procedimiento general para la etoxilación de ésteres hidroxiaromáticos. Se obtuvieron 295,8 g del producto (aceite marrón).

- 5 Ejemplo 7 – etoxilación del éster hidroxiaromático del Ejemplo 1 con 10 equivalentes de EO (catalizador DMC cianuro de doble metal))

165,0 g del éster hidroxiaromático del Ejemplo 1 se introdujo en un autoclave de laboratorio seco y limpio. Se añadieron 0,08 g del catalizador Arcol Catalyst 3 (Bayer) y dos gotitas de ácido fosfórico (40% en peso en agua) bajo agitación, y después el autoclave se purgó con nitrógeno. Después de un ensayo de presión exitoso, la presión en el autoclave se redujo otra vez a presión atmosférica. Después se aplicó el vacío completo y la mezcla de reacción se calentó a 140°C. Cuando se alcanzó la temperatura, el vacío se compensó con nitrógeno. Se añadió una cantidad segura (13 g) de óxido de etileno. Se añadió una cantidad adicional de 0,125 g Arcol Catalyst 3, porque no se observó evidencia de que la reacción hubiese comenzado (es decir, no hubo aumento de temperatura). Después de la adición de 26 g adicionales de óxido de etileno, comenzó la conversión típica y se añadió el resto de los 199,0 g de óxido de etileno. La mezcla de reacción se agitó durante una hora después de completada la adición. Después la mezcla de reacción se enfrió a 100°C y se aplicó vacío durante 30 minutos para eliminar el óxido de etileno residual. Después de eso, el vacío se compensó con nitrógeno y la mezcla de reacción se enfrió a 80°C. 173,0 g del producto (aceite marrón) se descargaron del reactor.

Ejemplo 8 – etoxilación del éster hidroxiaromático del Ejemplo 2 con 10 equivalentes de EO

- 20 101,5 g del éster hidroxiaromático del Ejemplo 2 y 1,4 g de disolución de metóxido de sodio (30% en peso en metanol) se hicieron reaccionar con 114,9 g de óxido de etileno (10 mol EO/mol) como se describió en el procedimiento general para la etoxilación de ésteres hidroxiaromáticos. 97,1 g del producto (aceite marrón) se descargaron del reactor.

Ejemplo 9 – etoxilación del éster hidroxiaromático del Ejemplo 2 con 20 equivalentes de EO

- 25 El producto restante del Ejemplo 8 (119,3 g, calculado) se hizo reaccionar con 63,4 g de óxido de etileno adicionales (10 mol EO/mol) como se describió en el procedimiento general para la etoxilación de ésteres hidroxiaromáticos. Se obtuvieron 182,7 g del producto (aceite marrón).

Ejemplo 10 – etoxilación del éster hidroxiaromático del Ejemplo 3 con 10 equivalentes de EO

- 30 65,4 g del éster hidroxiaromático del Ejemplo 3 y 1,2 g de una disolución de metóxido de sodio (30% en peso en metanol) se hicieron reaccionar con 90,4 g de óxido de etileno (10 mol EO/mol) como se describió en el procedimiento general para la etoxilación de ésteres hidroxiaromáticos. 64,2 g del producto (aceite marrón) se descargaron del reactor.

Ejemplo 11 – etoxilación del éster hidroxiaromático del Ejemplo 3 con 20 equivalentes de EO

- 35 El producto restante del Ejemplo 10 (91,6 g, calculado) se hizo reaccionar con 53,2 g de óxido de etileno adicionales (10 mol EO/mol) como se describió en el procedimiento general para la etoxilación de ésteres hidroxiaromáticos. Se obtuvieron 144,8 g del producto (aceite marrón).

Se preparó un detergente líquido para lavado de ropa de la siguiente formulación:

Tabla 1: formulación de detergente líquido para ropa

Ingrediente	% en peso
Mono propilen glicol	2,2
Trietilamina	1,5
Alcohol de C ₁₂ -C ₁₅ etoxilado con 7 moles de óxido de etileno	1,2
Sulfonato de alquil benceno lineal	4,6
Lauril éter sulfato de sodio con 1 mol de óxido de etileno 5,8	5,8
Ácido cítrico	2,0
CaCl ₂ dihidrato	0,2
NaCl	0,2
Tinopal® CBS-X (fluorescente BASF)	0,3
Hidróxido de sodio	a pH = 8,4
Ejemplos de dispersantes	Véase el texto
Agua	resto

Ejemplo 1 de aplicación – Beneficio Anti-redepositación

La formulación se utilizó para lavar ocho piezas de tela de algodón tejidas de 5x5 cm en un conjunto tergotómetro a 200 rpm (revoluciones por minuto). Se realizó un lavado de una hora en 800 ml de agua dura 26º franceses a 20ºC, con 2,3 g/l de la formulación. Para simular una mancha particulada que se podría volver a depositar, se añadieron 5 0,04 g/l de negro de carbón comprimido del 100% (ex Alfa Aesar) al agua de lavado. Para simular una mancha sebácea aceitosa, se añadieron 7,2 g de una tira de mancha SBL2004 (ex Warwick Equest) al agua de lavado.

Una vez completado el lavado, las muestras de algodón se enjuagaron una vez en 400 ml de agua limpia, se eliminaron, se secaron y el color se midió en un reflectómetro y se expresó como los valores CIE L*a*b*. El beneficio de la anti-redepositación se expresó como el valor de ΔL :

10
$$\Delta L = L(\text{dispersante}) - L(\text{control})$$

Cuanto mayor sea el valor de ΔL , mayor será la prevención de la deposición de la mancha de negro de carbón. Se calcularon los límites de confianza del 95% basados en las 8 muestras de algodón separadas. Las formulaciones se realizaron con y sin la adición del 8,7% en peso del dispersante de la Tabla 2. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

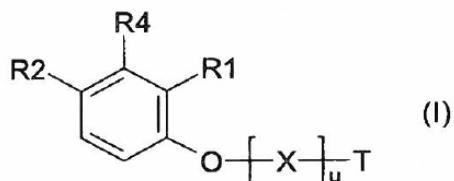
15 Tabla 2: beneficio anti-redepositación

Ejemplo de dispersante	ΔL	95%
Ejemplo 8	9,5	0,4
Ejemplo 9	10,7	0,3
Ejemplo 10	11,7	0,3
Ejemplo 11	4,2	0,2
Ejemplo 7	4,1	0,2

Los dispersantes mejoran la anti-redepositación.

REIVINDICACIONES

1. Un alcoxilato según la siguiente fórmula (i)



en donde

- 5 X se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi, preferiblemente se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi donde el número de grupos etoxi en las mezclas es mayor que el número de grupos propoxi y más preferiblemente X es etoxi,
- T se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C₁-C₄, SO₃⁻, CH₂-COO⁻, sulfosuccinato y PO₃²⁻, preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en H y CH₃ y más preferiblemente es H,
- 10 R₁, R₂ y R₄ son H, CO-NR₈R₃ o COO-[X₁]_v-R₃, por lo cual dos de los sustituyentes R₁, R₂ y R₄ son H y el tercero de estos sustituyentes es CO-NR₈R₃ o COO-[X₁]_v-R₃ y preferiblemente es COO-[X₁]_v-R₃,
- R₈ es H o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente H o CH₃ y más preferiblemente H,
- 15 R₃ es un grupo alquilo lineal o ramificado saturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, un grupo alquenilo lineal o ramificado mono- o poliinsaturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, preferiblemente fenilo, un grupo arilo de (CH₂CH₂O)_m, en donde el grupo arilo comprende 6 a 10 átomos de carbono y m, en un promedio molar, es un número de desde 1 hasta 100, preferiblemente de desde 1 hasta 10, más preferiblemente de desde 1 hasta 3 e incluso más preferiblemente de desde 1 hasta 2, y preferiblemente un grupo arilo de (CH₂CH₂O)_m es un grupo fenilo de (CH₂CH₂O)_m, o un grupo alquilo lineal o ramificado de C₁-C₃ aril-sustituido en donde el grupo arilo comprende de 6 a 10 átomos de carbono, preferiblemente bencilo, pero en el caso, que R₁ y R₄ sean H y R₂ sea COOR₃, R₃ solo puede ser un grupo alquilo, un grupo alquenilo o un grupo arilo de (CH₂CH₂O)_m, como se definió anteriormente y en este caso R₃ es preferiblemente un grupo alquilo o un grupo alquenilo como se definió anteriormente,
- 20 X₁ se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi, preferiblemente se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi donde el número de grupos etoxi en las mezclas es mayor que el número de grupos propoxi y más preferiblemente X₁ es etoxi,
- 25 u en un promedio molar, es un número de desde 3 hasta 100, preferiblemente de desde 5 hasta 60, más preferiblemente de desde 6 hasta 50, incluso más preferiblemente de desde 8 hasta 40 y particularmente preferible de desde 9 hasta 35, y
- v en un promedio molar, es un número de desde 0 hasta 20, preferiblemente de desde 0 hasta 12, más preferiblemente de desde 0 hasta 10, incluso más preferiblemente de desde 0 hasta 8 y particularmente preferible de desde 0 hasta 7.
- 30 2. El alcoxilato según la reivindicación 1, que se caracteriza por que
- X se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi, preferiblemente se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi donde el número de grupos etoxi en las mezclas es mayor que el número de grupos propoxi y más preferiblemente X es etoxi,
- 35 T se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C₁-C₄, SO₃⁻, CH₂-COO⁻, sulfosuccinato y PO₃²⁻, preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en H y CH₃ y más preferiblemente es H,
- R₁, R₂ y R₄ son H, CO-NR₈R₃ o COO-[X₁]_v-R₃, por lo cual dos de los sustituyentes R₁, R₂ y R₄ son H y el tercero de estos sustituyentes es CO-NR₈R₃ o COO-[X₁]_v-R₃ y preferiblemente es COO-[X₁]_v-R₃,
- R₈ es H o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente H o CH₃ y más preferiblemente H,
- 40 R₃ es un grupo alquilo lineal o ramificado saturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más

- preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, un grupo alquenilo lineal o ramificado mono- o poliinsaturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, o un grupo fenilo de $(CH_2CH_2O)_m$, donde m, en un promedio molar, es un número de desde 1 hasta 100, preferiblemente de desde 1 hasta 10, más preferiblemente de desde 1 hasta 3 e incluso más preferiblemente de desde 1 hasta 2, y en el caso, que R1 o R4 sean $COO-[X_1]_v-R3$ y los otros sustituyentes de R1, R2 y R4 sean H y preferiblemente en el caso que R1 sea $COO-[X_1]_v-R3$ y R2 y R4 sean H, R3 puede ser también fenilo o bencilo y preferiblemente puede ser también bencilo,
- X₁ se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi, preferiblemente se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi donde el número de grupos etoxi en las mezclas es mayor que el número de grupos propoxi y más preferiblemente X₁ es etoxi,
- u en un promedio molar, es un número de desde 3 hasta 100, preferiblemente de desde 5 hasta 60, más preferiblemente de desde 6 hasta 50, incluso más preferiblemente de desde 8 hasta 40 y particularmente preferible de desde 9 hasta 35, y
- v en un promedio molar, es un número de desde 0 hasta 20, preferiblemente de desde 0 hasta 12, más preferiblemente de desde 0 hasta 10, incluso más preferiblemente de desde 0 hasta 8 y particularmente preferible de desde 0 hasta 7.
3. El alcoxilato según la reivindicación 1 o 2, que se caracterizan por que dos de los sustituyentes R1, R2 y R4 son H y el tercero de estos sustituyentes es $COO-[X_1]_v-R3$ y la suma de u + v, en un promedio molar, es un número de desde 3 hasta 100, preferiblemente de desde 5 hasta 60, más preferiblemente de desde 6 hasta 50, incluso más preferiblemente de desde 8 hasta 40 y particularmente preferido de desde 9 hasta 35.
4. El alcoxilato según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por que dos de los sustituyentes R1, R2 y R4 son H y el tercero de estos sustituyentes es COOR3.
5. El alcoxilato según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza por que R4 es H.
6. El alcoxilato según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, que se caracteriza por que
- 25 X se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi, preferiblemente se selecciona de grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi donde el número de grupos etoxi en las mezclas es mayor que el número de grupos propoxi y más preferiblemente X es etoxi,
- T es H
- 30 R1 y R2 son H o COOR3, por lo que uno de los sustituyentes R1 y R2 es H y el otro de estos sustituyentes es COOR3,
- R3 es un grupo alquilo saturado lineal o ramificado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, un grupo alquenilo lineal o ramificado mono- o poliinsaturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono o un fenilo de $(CH_2CH_2O)_m$, en donde m, en un promedio molar, es un número de desde 1 hasta 100, preferiblemente de desde 1 hasta 10, más preferiblemente de desde 1 hasta 3 e incluso más preferiblemente de desde 1 hasta 2, y en el caso, que R1 sea COOR3 y R2 sea H, R3 puede ser también fenilo o bencilo y preferiblemente puede ser también bencilo,
- R4 es H, y
- 40 u en un promedio molar, es un número de desde 3 hasta 100, preferiblemente de desde 5 hasta 60, más preferiblemente de desde 6 hasta 50, incluso más preferiblemente de desde 8 hasta 40 y particularmente preferible de desde 9 hasta 35.
7. El alcoxilato según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, que se caracteriza por que R1 y R4 son H y R2 es COOR3.
8. El alcoxilato según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, que se caracteriza por que R1 es COOR3 y R2 y R4 son H.
- 45 9. El alcoxilato según una o más de las reivindicaciones 1 a 8, que se caracteriza por que R3 es un grupo alquilo saturado lineal o ramificado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono o un grupo alquenilo lineal o ramificado mono- o poliinsaturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono y en el caso que R1 sea COOR3 y R2 y R4 sean H, R3 puede ser también fenilo o bencilo y preferiblemente puede ser también bencilo.
- 50 10. El alcoxilato según una o más de las reivindicaciones 1 a 8, que se caracteriza por que R3 es un grupo alquilo saturado lineal o ramificado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de

carbono o un grupo alquenilo lineal o ramificado mono- o poliinsaturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono o un fenilo de $(CH_2CH_2O)_m$, donde m, en un promedio molar, es un número de desde 1 hasta 100, preferiblemente de desde 1 hasta 10, más preferiblemente de desde 1 hasta 3 e incluso más preferiblemente de desde 1 hasta 2.

- 5 11. El alcoxilato según una o más de las reivindicaciones 1 a 8 y 10, que se caracteriza por que R3 es fenilo de $(CH_2CH_2O)_m$, donde m, en un promedio molar, es un número de desde 1 hasta 10, preferiblemente de desde 1 hasta 3 y más preferiblemente de desde 1 hasta 2.
- 10 12. El alcoxilato según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, que se caracteriza por que R3 es un grupo alquilo saturado lineal o ramificado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono o un grupo alquenilo lineal o ramificado mono- o poliinsaturado con 6 a 30, preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono.
- 15 13. El alcoxilato según una o más de las reivindicaciones 1 a 10 y 12, que se caracteriza por que R3 se selecciona del grupo que consiste en n-hexilo, 3-metil-3-pentilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, laurilo, n-tridecilo, isotridecilo, miristilo, n-pentadecilo, cetilo, palmitoleilo, n-heptadecilo, estearilo, oleilo, n-nonadecilo, arachidilo, heneicosilo, behenilo, erucilo, n-tetracosanilo, cerilo, 1-heptacosanilo, n-octacosanilo, n-nonacosanilo y miricilo.
- 20 14. El alcoxilato según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, 12 y 13, que se caracteriza por que R3 se selecciona del grupo que consiste en estearilo, oleilo y isotridecilo y preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en oleilo y isotridecilo.
- 25 15. El alcoxilato según una o más de las reivindicaciones 1 a 10 y 12 a 14, que se caracteriza por que
- a) R1 y R4 son H, R2 es COOR3, R3 es oleilo, X es etoxi, T es H y u, en un promedio molar, es un número de desde 8 a 28, o
 - b) R1 y R4 son H, R2 es COOR3, R3 es isotridecilo, X es etoxi, T es H y u, en un promedio molar, es un número de desde 8 a 16, o
 - c) R1 y R4 son H, R2 es COOR3, R3 es isotridecilo, X es etoxi, T es H y u, en un promedio molar, es un número de desde 17 a 28, o
 - d) R1 es COOR3, R2 y R4 son H, R3 es oleilo, X es etoxi, T es H y u, en un promedio molar, es un número de desde 6 a 12.
- 30 16. El alcoxilato según una o más de las reivindicaciones 1 a 15, que se caracteriza por que es una mezcla de dos o más compuestos según la fórmula (I).
- 35 17. Un método para preparar un alcoxilato según una o más de las reivindicaciones 1 a 16, que se caracteriza por que uno de los sustituyentes R1, R2 o R4 en la fórmula (I) es COO-[X₁]_v-R3 y que en una primera etapa el ácido orto-, meta- o para-hidroxibenzoico se esterifica o un éster del ácido orto-, meta- o para-hidroxibenzoico de un alcohol con 1 a 4 átomos de carbono se transesterifica, en cada caso con un alcohol HO-[X₁]_v-R3, en donde X₁, v y R3 tienen el significado dado en una o más de las reivindicaciones 1 a 16 a una temperatura de desde 140 hasta 250°C en presencia de un catalizador, y en una segunda etapa el éster obtenido en la primera etapa se hace reaccionar con óxido de etileno y/o óxido de propileno en presencia de un catalizador a una presión de desde 1 a 100 bares y a una temperatura de desde 75 a 220°C y en una tercera etapa opcional el producto de reacción de la segunda etapa se hace reaccionar con un agente alquilante que proporciona un grupo alquilo de C₁-C₄, con un agente carboximetilante, con un agente sulfatante, con un agente fosfatante o con un agente sulfosuccinante.
- 40 18. Un método para preparar un alcoxilato según una o más de las reivindicaciones 1, 2, 5, 9 a 14 y 16, que se caracteriza por que uno de los sustituyentes R1, R2 o R4 en la fórmula (I) es CO-NR₈R₃ y que en la primera etapa el cloruro del ácido orto-, meta- o para-hidroxibenzoico o el éster metílico del ácido orto-, meta- o para-hidroxibenzoico se hace reaccionar con una amina HNR₈R₃, en donde R₃ y R₈ tienen el significado dado en una o más de las reivindicaciones 1, 2, 5, 9 a 14 y 16 y en una segunda etapa la amida obtenida en la primera etapa se hace reaccionar con óxido de etileno y/o óxido de propileno en presencia de un catalizador a una presión de desde 1 hasta 100 bares y a una temperatura de desde 75 hasta 220°C y en una tercera etapa opcional el producto de reacción de la segunda etapa se hace reaccionar con un agente alquilante que proporciona un grupo alquilo de C₁-C₄, con un agente carboximetilante, con un agente sulfatante, con un agente fosfatante o con un agente sulfosuccinante.