

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 804**

51 Int. Cl.:

C07C 69/533 (2006.01)

C07C 69/593 (2006.01)

C11D 1/28 (2006.01)

C11D 1/74 (2006.01)

B01F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2011 PCT/US2011/057602**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2012 WO2012061095**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2011 E 11838500 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2632890**

54 Título: **Aminas grasas, amidoaminas grasas y sus derivados por metátesis de aceites naturales**

30 Prioridad:

25.10.2010 US 406570 P

25.10.2010 US 406556 P

25.10.2010 US 406547 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.06.2017

73 Titular/es:

STEPAN COMPANY (100.0%)

22 West Frontage Road

Northfield, Illinois 60093, US

72 Inventor/es:

ALLEN, DAVE, R.;

ALONSO, MARCOS;

BERNHARDT, RANDAL, J.;

BROWN, AARON;

BUCHEK, KELLY;

LUEBKE, GARY;

LUKA, RENEE;

MALEC, ANDREW, D.;

MASTERS, RONALD, A.;

MUNIE, LAWRENCE, A.;

MURPHY, DENNIS, S.;

SHAPIRO, IRENE;

SKELTON, PATTI;

SOOK, BRIAN;

TERRY, MICHAEL, R.;

WHITLOCK, LAURA, LEE;

WIESTER, MICHAEL y

WOLFE, PATRICK, SHANE

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 619 804 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

Aminas grasas, amidoaminas grasas y sus derivados por metátesis de aceites naturales.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a aminas grasas, amidoaminas grasas y derivados de las mismas que se originan a partir de recursos naturales, particularmente aceites naturales, y a sus aplicaciones.

10 **Antecedentes de la invención**

Generalmente, las "aminas grasas" presentan una cadena apolar de seis o más átomos de carbono, típicamente 6-30 átomos de carbono, y por lo menos un grupo terminal polar que comprende o deriva de una amina, por ejemplo, una amina terciaria. Las aminas grasas son útiles en sí mismas o se pueden modificar para proporcionar diferentes funciones. Por ejemplo, la oxidación de un grupo amino terciario da lugar a un óxido de amina con propiedades distintas a las de la amina libre. Una variedad de métodos de cuaternización amplían aún más la utilidad de las aminas grasas terciarias como dianas intermedias.

Las aminas grasas y/o sus derivados se han utilizado en una amplia gama de aplicaciones, incluidas la suavización de tejidos u otras aplicaciones antiestáticas (véase las patentes US nº 3.468.869; 3.943.234; y 6.110.886), champús y acondicionadores del cabello (patentes US nº 4.714.610 y 5.167.864), productos de limpieza y detergentes, incluidos los limpiadores de superficies duras (patente US nº 5.858.955 y publicaciones de solicitud de patente US nº 2010/0184855 y 2009/0305938), inhibidores de la corrosión (patente US nº 5.322.630) y tensioactivos agrícolas (patentes US nº 5.226.943 y 5.668.085).

Las aminas terciarias grasas se pueden preparar mediante la conversión de ésteres grasos o ácidos grasos con una amina secundaria en el derivado amídico, seguido de la reducción del carbonilo para dar una amina terciaria terminal. En una estrategia preferida, la etapa de reducción se evita haciendo reaccionar un éster graso con una amina terciaria sustituida con aminoalquilo. Por ejemplo, la N,N-dimetil-1,3-propanodiamina (DMAPA) reacciona con un éster metílico graso, un triglicérido o un ácido graso para dar una amidoamina grasa. La amidoamina presenta un grupo amino terciario terminal muy adecuado para su funcionalización posterior por oxidación o cuaternización.

Las aminas grasas también se pueden preparar por aminación directa de alcoholes grasos, habitualmente con un catalizador a base de cobre y/o níquel (véase, por ejemplo, las patentes US nº 3.497.555; 4.594.455; y 4.994.622), o en varias etapas a partir del alcohol graso, convirtiendo primero el alcohol en un haluro, un éster sulfonado o similar, y haciéndolo reaccionar a continuación con amoniaco o con una amina primaria o secundaria.

Generalmente, los ácidos grasos o ésteres grasos utilizados para preparar aminas grasas y sus derivados se preparan por hidrólisis o transesterificación de triglicéridos, que típicamente son grasas animales o vegetales. Por lo tanto, la porción grasa del ácido o éster tiene, típicamente, 6-22 átomos de carbono, con una mezcla de cadenas saturadas e internamente insaturadas. Dependiendo de la fuente, el ácido graso o éster graso a menudo tienen una preponderancia de un componente C₁₆ a C₂₂. Por ejemplo, la metanolisis del aceite de soja da lugar a los ésteres metílicos saturados de los ácidos palmítico (C₁₆) y esteárico (C₁₈) y a los ésteres metílicos insaturados de los ácidos oleico (C₁₈ monoinsaturado), linoleico (C₁₈ diinsaturado) y α -linolénico (C₁₈ triinsaturado). La insaturación en estos ácidos presenta una configuración exclusiva o mayoritariamente cis.

Los recientes avances en los catalizadores de metátesis (véase J.C. Mol, Green Chem. 4 (2002) 5) ofrecen la oportunidad de generar una longitud de cadena reducida, materias primas monoinsaturadas, útiles para la fabricación de detergentes y tensioactivos, a partir de aceites naturales ricos en C₁₆ a C₂₂, tales como el aceite de soja o el aceite de palma. El aceite de soja y el aceite de palma pueden ser más económicos, por ejemplo, que el aceite de coco, un material de partida tradicional para la fabricación de detergentes. Como explica el profesor Mol, la metátesis se basa en la conversión de olefinas en nuevos productos mediante la ruptura y la nueva formación de dobles enlaces carbono-carbono con la mediación de complejos de carbeno con metales de transición. La autometátesis de un éster graso insaturado puede proporcionar una mezcla en equilibrio de material de partida, un hidrocarburo internamente insaturado y un diéster insaturado. Por ejemplo, el oleato de metilo (cis-9-octadecenoato de metilo) se convierte parcialmente en 9-octadeceno y 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetilo, consistiendo ambos productos mayoritariamente en el isómero trans. La metátesis isomeriza eficazmente el doble enlace cis del oleato de metilo para dar una mezcla en equilibrio de isómeros cis y trans, tanto en el material de partida "no convertido" como en los productos de la metátesis, predominando los isómeros trans.

La metátesis cruzada de ésteres grasos insaturados con olefinas genera nuevas olefinas y nuevos ésteres insaturados que pueden tener una longitud de cadena reducida y que pueden ser difíciles de preparar por otra vía. Por ejemplo, la metátesis cruzada de oleato de metilo y 3-hexeno da lugar a 3-dodeceno y 9-dodecenoato de metilo (véase también la patente US nº 4.545.941). Las olefinas terminales son dianas sintéticas particularmente deseables, y en Elevance Renewable Sciences, Inc., se ha descrito recientemente una forma mejorada de prepararlas por metátesis cruzada de una olefina interna y una α -olefina en presencia de un catalizador de rutenio-

alquilideno (véase la publicación de solicitud de patente US n° 2010/0145086). Se describen una variedad de reacciones de metátesis cruzada en las que participan una α -olefina y un éster graso insaturado (como fuente de olefina interna). Así, por ejemplo, la reacción del aceite de soja con propileno seguida de hidrólisis proporciona, entre otras sustancias, 1-deceno, 2-undecenos, ácido 9-decenoico y ácido 9-undecenoico. A pesar de la disponibilidad (a partir de metátesis cruzada de aceites naturales y olefinas) de ésteres grasos insaturados con una longitud de cadena reducida y/o una configuración mayoritariamente trans de la insaturación, las aminas grasas y sus derivados, obtenidos a partir de estas materias primas, parecen aún desconocidas. Además, las aminas grasas y sus derivados no se han preparado a partir de los diésteres C₁₈ insaturados, que se pueden preparar fácilmente por autometátesis de un aceite natural.

En resumen, en general, las fuentes tradicionales de ácidos grasos y ésteres grasos utilizados para la preparación de aminas grasas y sus derivados presentan mayoritariamente (o exclusivamente) isómeros cis y carecen de porciones grasas insaturadas de cadena corta (por ejemplo, C₁₀ o C₁₂). La química de la metátesis ofrece una oportunidad para generar precursores con cadenas más cortas e isómeros mayoritariamente trans, que pueden proporcionar un mejor rendimiento cuando los precursores se convierten posteriormente en composiciones (por ejemplo, en tensioactivos). También se encuentran potencialmente disponibles nuevas aminas grasas difuncionales C₁₈ y derivados por autometátesis de aceites o ácidos o ésteres insaturados C₁₀. Además de una variedad más amplia de precursores, la insaturación presente en los precursores permite una funcionalización adicional, por ejemplo, mediante sulfonación o sulfitación.

Características de la invención

En un aspecto, la presente invención se refiere a una amina grasa de fórmula $R^2(R^3)NR^1$, en la que R¹ es $-(CH_2)_8-CH=CHR^4$ o $-(CH_2)_8-CH=CH-(CH_2)_8-NR^2R^3$; todos los R² y R³ son independientemente alquilo, arilo, alquenilo, oxialquileno o polioxialquileno sustituidos o no sustituidos; y R⁴ es hidrógeno o alquilo C₁-C₇, y en la que, si R¹ es $-(CH_2)_8-CH=CHR^4$, donde R⁴ es alquilo C₁-C₇, o R¹ es $-(CH_2)_8-CH=CH-(CH_2)_8-NR^2R^3$, la amina grasa presenta, por lo menos, 1% en moles de insaturación trans- Δ^9 .

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una amidoamina grasa de fórmula $R^3(R^2)N(CH_2)_nNH(CO)R^1$, en la que (i) R¹ es $-(CH_2)_7-CH=CHR^4$; todos los R² y R³ son independientemente alquilo, arilo, alquenilo, oxialquileno o polioxialquileno sustituidos o no sustituidos; R⁴ es hidrógeno o alquilo C₁-C₇; y n = 2-8, o (ii) R¹ es $-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-(CO)NH(CH_2)_nN(R^2)R^3$; todos los R² y R³ son independientemente alquilo, arilo, alquenilo, oxialquileno o polioxialquileno sustituidos o no sustituidos; y n = 2-8, en la que, si R¹ es $-(CH_2)_7-CH=CHR^4$, donde R⁴ es alquilo C₁-C₇, o R¹ es $-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-(CO)NH(CH_2)_nN(R^2)R^3$, la amidoamina grasa presenta, por lo menos, el 1% en moles de insaturación trans- Δ^9 .

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un derivado sulfonado, sulfitado y/u oxidado de la amina grasa del primer aspecto de la presente invención, o de la amidoamina grasa del segundo aspecto de la presente invención.

En una forma de realización, la amina grasa del primer aspecto de la presente invención presenta, por lo menos, el 50% en moles de insaturación trans- Δ^9 si R¹ es $-(CH_2)_8-CH=CHR^4$, donde R⁴ es alquilo C₁-C₇, o R¹ es $-(CH_2)_8-CH=CH-(CH_2)_8-NR^2R^3$.

En una forma de realización, la amidoamina grasa del segundo aspecto de la presente invención presenta, por lo menos, el 50% en moles de insaturación trans- Δ^9 si R¹ es $-(CH_2)_7-CH=CHR^4$, donde R⁴ es alquilo C₁-C₇, o R¹ es $-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-(CO)NH(CH_2)_nN(R^2)R^3$.

En una forma de realización de la amidoamina grasa del segundo aspecto de la presente invención, (i) R² y R³ son metilo, y n es 3; (ii) R² y R³ son etilo, y n es 3; (iii) R² y R³ son metilo, y n es 2; o (iv) R² y R³ son metilo, y n es 4.

Las aminas y amidoaminas grasas, y sus derivados, son útiles en una amplia variedad de aplicaciones, incluidos productos de limpieza, tratamiento de tejidos, acondicionamiento del cabello, cuidado personal (productos de limpieza líquidos, barras de acondicionamiento, productos de higiene bucal), composiciones antimicrobianas, usos agrícolas y aplicaciones de yacimientos petrolíferos.

Así, en un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a una formulación de glifosato, una composición herbicida soluble en agua, un disolvente agrícola o un emulsionante aniónico para composiciones agrícolas, que comprenden cada uno de ellos la amina grasa del primer aspecto de la presente invención, la amidoamina grasa del segundo aspecto de la presente invención o el derivado del tercer aspecto de la presente invención.

En un quinto aspecto, la presente invención se refiere a un limpiador de superficies duras, una formulación detergente para ropa o un producto de limpieza personal o un jabón de manos, que comprenden cada uno de ellos la amina grasa del primer aspecto de la presente invención, la amidoamina grasa del segundo aspecto de la presente invención o el derivado del tercer aspecto de la presente invención.

En un sexto aspecto, la presente invención se refiere a un dispersante de parafina para su utilización en aplicaciones de yacimientos petrolíferos, un espumante para pozos de gas para su utilización en aplicaciones de yacimientos petrolíferos o un inhibidor de la corrosión para su utilización en aplicaciones de yacimientos petrolíferos, que comprenden cada uno de ellos la amina grasa del primer aspecto de la presente invención, la amidoamina grasa del segundo aspecto de la presente invención o el derivado del tercer aspecto de la presente invención.

En un séptimo aspecto, la presente invención se refiere a una composición de aditivo para pinturas o revestimientos, que comprende la amina grasa del primer aspecto de la presente invención, la amidoamina grasa del segundo aspecto de la presente invención o el derivado del tercer aspecto de la presente invención.

En un octavo aspecto, la presente invención se refiere a un espumante, un aditivo de espuma o un dispersante para su utilización en yeso, hormigón o aplicaciones de extinción de incendios, que comprenden la amina grasa del primer aspecto de la presente invención, la amidoamina grasa del segundo aspecto de la presente invención o el derivado del tercer aspecto de la presente invención.

En un noveno aspecto, la presente invención se refiere a la utilización de una composición que comprende la amina grasa del primer aspecto, la amidoamina grasa del segundo aspecto o el derivado del tercer aspecto de la presente invención como tensioactivo, emulsionante, agente de sensación en la piel, formador de película, modificador reológico, biocida, potenciador biocida, disolvente, agente de liberación, acondicionador, producto de cuidado personal, producto doméstico, limpiador industrial o de equipamientos, como agente humectante o dispersante, ingrediente inerte en plaguicidas, adyuvante para la administración de plaguicidas para la protección de cultivos, casas y jardines, y en aplicaciones profesionales, en aplicaciones de yacimientos petrolíferos, como moderador de espuma o dispersante para la fabricación de yeso, tableros de cemento, aditivos para hormigón y espumas de extinción de incendios, como coalescente para pinturas y revestimientos, o como adhesivo a base de poliuretano.

Descripción detallada de la invención

Las aminas grasas de la presente invención pueden prepararse a partir de un ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados de tipo éster, obtenidos por metátesis.

El ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, el ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados de tipo éster, que se utilizan como reactivos, se obtienen a partir de la metátesis de un aceite natural. Tradicionalmente, estos materiales, en particular los ácidos de cadena corta y sus derivados (por ejemplo, ácido 9-decilénico o ácido 9-dodecilénico) han sido difíciles de obtener, excepto en cantidades a escala de laboratorio y con un coste considerable. Sin embargo, gracias a los recientes avances en los catalizadores de metátesis, ahora estos ácidos y sus derivados de tipo éster están disponibles en grandes cantidades a un coste razonable. Así, los ácidos monoinsaturados C₁₀-C₁₇ y sus ésteres se generan, convenientemente, por metátesis cruzada de aceites naturales con olefinas, preferentemente α -olefinas, y particularmente etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares. La autometátesis del aceite natural o de un precursor ácido o éster C₁₀ (por ejemplo, 9-decenoato de metilo) proporciona el diácido o diéster C₁₈ con un rendimiento óptimo, cuando este es el producto deseado.

Preferentemente, por lo menos una porción del ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ presenta insaturación " Δ^9 ", es decir, el doble enlace carbono-carbono del ácido C₁₀-C₁₇ se encuentra en la posición 9 con respecto al carbonilo del ácido. Dicho de otro modo, preferentemente, hay siete átomos de carbono entre el grupo carbonilo del ácido y el grupo olefínico, en C9 y C10. Para los ácidos C₁₁ a C₁₇, una cadena alquílica con entre 1 y 7 átomos de carbono, respectivamente, está unida al C10. Preferentemente, la insaturación es trans- Δ^9 por lo menos en el 1% en moles, más preferentemente es trans- Δ^9 por lo menos en el 25% en moles, más preferentemente es trans- Δ^9 por lo menos en el 50% en moles, y aún más preferentemente es trans- Δ^9 por lo menos en el 80% en moles. La insaturación puede ser trans- Δ^9 en más del 90% en moles, más del 95% en moles o incluso más del 100% en moles. En cambio, los ácidos grasos de origen natural que tienen insaturación Δ^9 , por ejemplo, el ácido oleico, en general tienen un ~100% de isómeros cis.

Aunque puede ser deseable una gran proporción de geometría trans (particularmente, una geometría trans- Δ^9) en las aminas grasas derivadas por metátesis y en los derivados de la presente invención, el experto en la materia sabrá reconocer que la configuración y la localización exacta del doble enlace carbono-carbono dependerá de las condiciones de reacción, el catalizador seleccionado y otros factores. Habitualmente, las reacciones de metátesis van acompañadas de isomerización, lo que puede ser deseable o no. Véase, por ejemplo, G. Djigoué y M. Meier, Appl. Catal. A: General 346 (2009) 158, especialmente la figura 3. Por lo tanto, el experto en la materia puede modificar las condiciones de reacción para controlar el grado de isomerización o para modificar la proporción de isómeros cis y trans generados. Por ejemplo, el calentamiento de un producto de metátesis en presencia de un catalizador de metátesis inactivado puede permitir al experto en la materia inducir la migración del doble enlace para dar una menor proporción de producto con geometría trans- Δ^9 .

Una proporción elevada del contenido de isómero trans (con respecto a la configuración habitual todo cis del ácido o éster monoinsaturado natural) imparte propiedades físicas diferentes a las composiciones de amina grasa preparadas a partir de los mismos, entre ellas, por ejemplo, diferencias en la forma física, el intervalo de fusión, la

compactación y otras propiedades importantes. Estas diferencias deberían proporcionar a los formuladores que utilizan aminas grasas y sus derivados de óxidos de amina una mayor libertad o mayores posibilidades de elección al utilizar las aminas grasas o sus derivados en productos de limpieza, tratamiento de tejidos, cuidado personal, usos agrícolas y otras aplicaciones.

Entre los ácidos monoinsaturados C_{10} - C_{17} obtenidos por metátesis adecuados se incluyen, por ejemplo, ácido 9-decilénico (ácido 9-decenoico), ácido 9-undecenoico, ácido 9-dodecilénico (ácido 9-dodecenoico), ácido 9-tridecenoico, ácido 9-tetradecenoico, ácido 9-pentadecenoico, ácido 9-hexadecenoico, ácido 9-heptadecenoico y similares, y sus derivados de tipo éster.

Habitualmente, tras la metátesis cruzada o la autometátesis del aceite natural, se lleva a cabo la separación de una corriente de olefinas de la corriente de aceite modificado, generalmente por destilación de las olefinas más volátiles. A continuación, la corriente de aceite modificado se hace reaccionar con un alcohol inferior, típicamente metanol, obteniéndose glicerina y una mezcla de ésteres de alquilo. Normalmente, esta mezcla incluye ésteres de alquilo C_6 - C_{22} saturados, mayoritariamente ésteres de alquilo C_{16} - C_{18} , que son esencialmente espectadores en la reacción de metátesis. El resto de la mezcla de productos depende de si se utiliza metátesis cruzada o autometátesis. Cuando el aceite natural experimenta autometátesis y luego se transesterifica, la mezcla de ésteres de alquilo incluye un diéster C_{18} insaturado. Cuando el aceite natural experimenta metátesis cruzada con una α -olefina y la mezcla de productos se transesterifica, la mezcla de ésteres de alquilo resultante incluye un éster de alquilo C_{10} insaturado y uno o más coproductos de éster de alquilo C_{11} a C_{17} insaturados, además del subproducto glicerina. El producto C_{10} terminalmente insaturado está acompañado de diferentes coproductos, dependiendo de qué α -olefina o α -olefinas se utilizan como reactivo de metátesis cruzada. Así, el 1-buteno da un éster de alquilo C_{12} insaturado, el 1-hexeno da un éster de alquilo C_{14} insaturado, y así sucesivamente. Tal como se demuestra en los ejemplos siguientes, el éster de alquilo C_{10} insaturado se separa fácilmente del éster de alquilo C_{11} a C_{17} insaturado y cada uno de ellos se purifica fácilmente por destilación fraccionada. Estos ésteres de alquilo son excelentes materiales de partida para preparar las aminas grasas de la presente invención.

Los aceites naturales adecuados para ser utilizados como materia prima para generar el ácido C_{10} - C_{17} monoinsaturado, el ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados de tipo éster mediante autometátesis o metátesis cruzada con olefinas son bien conocidos. Entre los aceites naturales adecuados se incluyen aceites vegetales, aceites de algas, grasas animales, aceites de resina, derivados de estos aceites y combinaciones de los mismos. Así, entre los aceites naturales adecuados se incluyen, por ejemplo, aceite de soja, aceite de palma, aceite de colza, aceite de coco, aceite de palmiste, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de semilla de algodón, aceite de canola, aceite de ricino, sebo, manteca de cerdo, grasa de ave, aceite de pescado y similares. Los aceites naturales preferentes son el aceite de soja, el aceite de palma, el aceite de colza y mezclas de los mismos.

También se pueden utilizar aceites modificados genéticamente, por ejemplo, aceite de soja de alto contenido en oleato o aceite de algas genéticamente modificado. Los aceites naturales preferentes tienen una insaturación sustancial, ya que esto proporciona un sitio de reacción para que el procedimiento de metátesis genere olefinas. Son particularmente preferentes los aceites naturales con un contenido elevado de grupos grasos insaturados derivados de ácido oleico. De este modo, entre los aceites naturales particularmente preferentes se incluyen aceite de soja, aceite de palma, aceite de algas y aceite de colza.

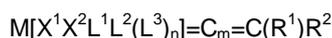
Se puede utilizar un aceite natural modificado, tal como un aceite vegetal parcialmente hidrogenado, en lugar del aceite natural o combinado con este. Cuando se hidrogena parcialmente un aceite natural, el sitio de insaturación puede migrar a una variedad de posiciones de la cadena hidrocarbonada principal del resto de éster graso. Debido a esta tendencia, cuando el aceite natural modificado experimenta una autometátesis o una metátesis cruzada con la olefina, los productos de reacción tienen una distribución diferente, generalmente más amplia, en comparación con la mezcla de productos generada a partir de un aceite natural sin modificar. Sin embargo, los productos generados a partir del aceite natural modificado se convierten de modo similar en aminas o amidoaminas grasas según la presente invención.

Una alternativa a la utilización de un aceite natural como materia prima para generar el ácido monoinsaturado C_{10} - C_{17} , el ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados de tipo éster por autometátesis o metátesis cruzada con olefinas, es un ácido graso monoinsaturado obtenido por hidrólisis de un aceite vegetal o grasa animal, o un éster o sal de un ácido de este tipo, obtenido por esterificación de un ácido graso o sal de carboxilato, o por transesterificación de un aceite natural con un alcohol. También son útiles como composiciones de partida ésteres grasos, ácidos y sales de carboxilato poliinsaturados. Las sales pueden incluir un metal alcalino (por ejemplo, Li, Na o K); un metal alcalinotérreo (por ejemplo, Mg o Ca); un metal de los grupos 13-15 (por ejemplo, B, Al, Sn, Pb o Sb), o un metal de transición, lantánido o actínido. Se describen otras composiciones de partida adecuadas en las páginas 7-17 de la solicitud PCT WO 2008/048522.

El otro reactivo en la reacción de metátesis cruzada es una olefina. Las olefinas adecuadas son olefinas internas o α -olefinas con uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Se pueden utilizar mezclas de olefinas. Preferentemente, la olefina es una α -olefina C_2 - C_{10} monoinsaturada, más preferentemente una α -olefina C_2 - C_8 monoinsaturada. Entre

las olefinas preferentes se incluyen también olefinas internas C₄-C₉. Por consiguiente, entre las olefinas adecuadas para su utilización se incluyen, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno, 1-penteno, isohexileno, 1-hexeno, 3-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y similares, y mezclas de los mismos.

5 La metátesis cruzada se lleva a cabo haciendo reaccionar el aceite natural y la olefina en presencia de un catalizador de metátesis homogéneo o heterogéneo. La olefina se omite cuando el aceite natural se somete a autometátesis, pero generalmente se utilizan los mismos tipos de catalizador. Entre los catalizadores de metátesis homogéneos adecuados se incluyen combinaciones de un haluro de metal de transición u oxohaluro (por ejemplo, WOCl₄ o WCl₆) con un cocatalizador de alquilación (por ejemplo, Me₄Sn). Los catalizadores homogéneos preferentes son los complejos de alquilideno (o carbeno) bien definidos de metales de transición, en particular, de Ru, Mo o W. Entre estos se incluyen catalizadores de primera y segunda generación de Grubbs, catalizadores de Grubbs-Hoveyda y similares. Los catalizadores de alquilideno adecuados tienen la siguiente estructura general:



15 donde M es un metal de transición del grupo 8, L¹, L² y L³ son ligandos neutros donantes de electrones, n es 0 (de modo que L³ puede no estar presente) o 1, m es 0, 1 o 2, X¹ y X² son ligandos aniónicos, y R¹ y R² se seleccionan independientemente entre H, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo sustituido que contiene heteroátomos y grupos funcionales. Cualquiera dos o más entre X¹, X², L¹, L², L³, R¹ y R² pueden formar un grupo cíclico, y cualquiera de estos grupos puede estar unido a un soporte.

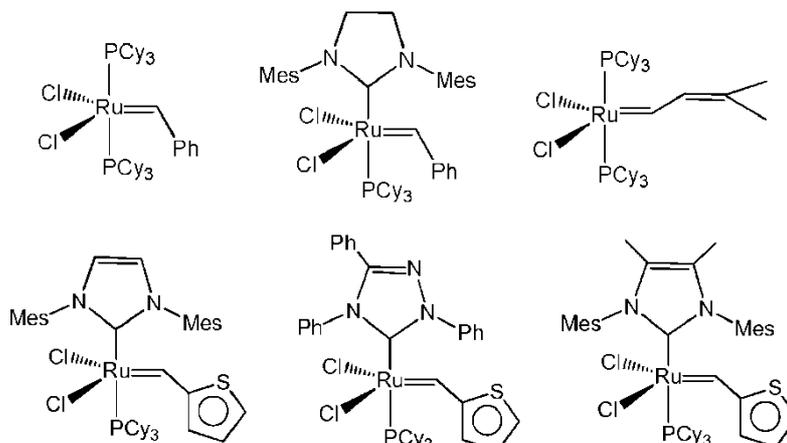
20 Los catalizadores de primera generación de Grubbs entran dentro de esta categoría cuando m = n = 0 y se hacen determinadas selecciones para n, X¹, X², L¹, L², L³, R¹ y R², tal como se describe en la publicación de solicitud de patente US nº 2010/0145086 ("publicación 086").

25 Los catalizadores de Grubbs de segunda generación también presentan la fórmula general descrita anteriormente, pero L¹ es un ligando de carbeno en el que el carbono del carbeno está flanqueado por átomos de N, O, S o P, preferentemente por dos átomos de N. Habitualmente, el ligando de carbeno es parte de un grupo cíclico. En la publicación 086 también aparecen ejemplos de catalizadores de Grubbs de segunda generación adecuados.

30 En otra clase de catalizadores adecuados de alquilideno, L¹ es un dador de electrones neutro fuertemente coordinante, como en los catalizadores de primera y segunda generación de Grubbs, y L² y L³ son ligandos dadores de electrones neutros débilmente coordinantes en forma de grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos. Así, L² y L³ son piridina, pirimidina, pirrol, quinolina, tiofeno o similares.

35 En otra clase de catalizadores de alquilideno adecuados, se utiliza un par de sustituyentes para formar un ligando bidentado o tridentado, tal como una bifosfina, un dialcóxido o un dicetonato de alquilo. Los catalizadores de Grubbs-Hoveyda son un subconjunto de este tipo de catalizadores, en los que L² y R² están unidos. Típicamente, un oxígeno o nitrógeno neutro se coordina con el metal a la vez que está unido a un carbono que es α, β o γ con respecto al carbono de carbeno, proporcionando el ligando bidentado. En la publicación 086 aparecen ejemplos de catalizadores de Grubbs-Hoveyda adecuados.

Las siguientes estructuras ilustran algunos ejemplos de catalizadores adecuados que pueden utilizarse:



50 Entre los catalizadores heterogéneos adecuados para su utilización en la reacción de autometátesis o metátesis cruzada se incluyen algunos compuestos de renio y molibdeno, tal como describe, por ejemplo, J. C. Mol en Green Chem. 4 (2002) 5, p. 11-12. Entre los ejemplos particulares se incluyen sistemas catalizadores que incluyen Re₂O₇ sobre alúmina promovidos por un cocatalizador de alquilación, tal como compuesto de tetraalquilestaño de plomo, germanio o silicio. Otros incluyen MoCl₃ o MoCl₅ sobre sílice activados por tetraalquilestaños.

Para otros ejemplos de catalizadores adecuados para la autometátesis o la metátesis cruzada, véase la patente US nº 4.545.941 y las referencias citadas en la misma.

5 Las aminas grasas de la presente invención se pueden preparar haciendo reaccionar un ácido monoinsaturado C_{10} - C_{17} , un ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados de tipo éster, obtenidos por metátesis, con amoniaco o una amina primaria o secundaria, seguido de la reducción de la amida grasa resultante. También se pueden preparar reduciendo un ácido o derivado de tipo éster obtenidos por metátesis a un alcohol graso, seguido de la aminación del alcohol graso. Por consiguiente, los alcoholes grasos o amidas grasas obtenidos por metátesis son compuestos intermedios de las aminas grasas de la presente invención.

10 En una forma de realización, el derivado de tipo éster es un éster de alquilo inferior, especialmente un éster metílico. Los ésteres de alquilo inferior se generan, preferentemente, por transesterificación de un triglicérido obtenido por metátesis. Por ejemplo, la metátesis cruzada de un aceite natural con una olefina, y la eliminación de los productos de metátesis hidrocarbonados insaturados por extracción, y la transesterificación posterior del componente de aceite modificado con un alcohol inferior en condiciones básicas proporciona una mezcla de ésteres de alquilo inferior insaturados. La mezcla de ésteres de alquilo inferior insaturados se puede utilizar "tal cual" para obtener los intermedios de las aminas grasas de la presente invención, o se puede purificar para aislar ésteres de alquilo particulares antes de obtener los intermedios.

15 En otra forma de realización, el derivado de tipo éster es el triglicérido obtenido por metátesis descrito en el párrafo anterior. En lugar de transesterificar el triglicérido obtenido por metátesis con un alcohol inferior para generar ésteres de alquilo inferior, tal como se ha descrito anteriormente, el triglicérido obtenido por metátesis se hace reaccionar tras la extracción de la olefina directamente con amoniaco o una amina primaria o secundaria para obtener una mezcla de amidas grasas que, a continuación, se reduce para dar la mezcla de aminas grasas según la presente invención. Alternativamente, tras la extracción de la olefina, el triglicérido obtenido por metátesis se reduce para dar una mezcla de alcoholes grasos que, a continuación, se amina para dar lugar a la mezcla de aminas grasas según la presente invención.

20 El experto en la materia apreciará que, en la presente memoria, "derivado de tipo éster" comprende otros equivalentes de acilo, tales como cloruros de ácido, anhídridos de ácido o similares, además de los ésteres de alquilo inferior y los ésteres de glicerilo descritos anteriormente.

25 En una estrategia sintética, el ácido o derivado de tipo éster obtenidos por metátesis derivado se hace reaccionar con amoniaco o una amina primaria o secundaria para dar una amida grasa, seguido por reducción de la amida grasa para dar la amina grasa.

30 Las aminas secundarias son reactivos preferentes. Las aminas secundarias adecuadas tienen un hidrógeno y dos grupos hidrocarbilo unidos al nitrógeno. Preferentemente, los grupos hidrocarbilo son alquilo C_1 - C_{20} , arilo C_6 - C_{20} o arilalquilo C_7 - C_{20} lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados. Más preferentemente, los dos grupos hidrocarbilo son grupos alquilo C_1 - C_6 . Entre las aminas secundarias adecuadas se incluyen, por ejemplo, N,N-dimetilamina, N,N-dietilamina, N,N-dipropilamina, N,N-diisopropilamina, N,N-dibutilamina, N-metil-N-ciclohexilamina, N-metil-N-fenilamina, N-metil-N-bencilamina o similares, y mezclas de los mismos. La N,N-dimetilamina tiene una buena relación coste-eficacia y resulta particularmente preferente.

35 Entre las aminas adecuadas se incluyen las eteraminas. De este modo, pueden utilizarse aminas que son productos de reacción de amoniaco o aminas primarias y un óxido de alquileo, por ejemplo de 0,1 a 20 equivalentes molares de óxido de etileno, óxido de propileno o similares. La amina puede ser, por ejemplo, un derivado monoalquilado de una amina de poliéter de la serie Jeffamine® M (producto de Huntsman). En algunos casos de utilización de una eteramina, puede ser necesario, antes o después de la formación de la amida, enmascarar en forma de derivado apropiado todas las funcionalidades hidroxilo, con el fin de permitir la posterior reducción de dicha amida.

40 Aunque las amidas grasas se preparan por un proceso bien conocido, la mezcla de productos es única por la mezcla de partida de ácidos o derivados de tipo éster, que no es convencional. Típicamente, los reactivos se calientan, con o sin un catalizador, en condiciones eficaces para convertir el ácido, éster u otro derivado de partida en una amida. Típicamente, la temperatura de reacción está comprendida entre 40°C y 300°C, preferentemente entre 50°C y 250°C, y más preferentemente entre 50°C y 200°C.

45 Entre las aminas adecuadas se incluyen las eteraminas. De este modo, pueden utilizarse aminas que son productos de reacción de amoniaco o aminas primarias y un óxido de alquileo, por ejemplo de 0,1 a 20 equivalentes molares de óxido de etileno, óxido de propileno o similares. La amina puede ser, por ejemplo, un derivado monoalquilado de una amina de poliéter de la serie Jeffamine® M (producto de Huntsman). En algunos casos de utilización de una eteramina, puede ser necesario, antes o después de la formación de la amida, enmascarar en forma de derivado apropiado todas las funcionalidades hidroxilo, con el fin de permitir la posterior reducción de dicha amida.

50 Aunque las amidas grasas se preparan por un proceso bien conocido, la mezcla de productos es única por la mezcla de partida de ácidos o derivados de tipo éster, que no es convencional. Típicamente, los reactivos se calientan, con o sin un catalizador, en condiciones eficaces para convertir el ácido, éster u otro derivado de partida en una amida. Típicamente, la temperatura de reacción está comprendida entre 40°C y 300°C, preferentemente entre 50°C y 250°C, y más preferentemente entre 50°C y 200°C.

55 La reducción de la amida grasa para proporcionar una amina terminal se lleva a cabo por métodos bien conocidos, por ejemplo mediante reacciones con un agente reductor de tipo hidruro (boranos, hidruros de aluminio, borohidruros o similares) o por hidrogenación catalítica. Entre los reactivos reductores adecuados se incluyen, por ejemplo, borano, dimetilsulfuro de borano, borohidruro de sodio/yodo, cianoborohidruro de litio, hidruro de aluminio, hidruro de litio y aluminio, hidruro de diisobutilaluminio y similares. Para ejemplos adicionales, véase R. Larock, *Comprehensive Organic Transformations: A Guide to Functional Group Preparations* (1989), p. 432-434, y M. Smith y J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, 5ª ed. (2001), p. 1549-1550.

En una estrategia sintética alternativa, la amina grasa se prepara reduciendo en primer lugar el ácido o éster obtenidos por metátesis para dar un alcohol grasso, seguido de la aminación del alcohol grasso. El ácido o derivado de tipo éster obtenidos por metátesis se reducen a un alcohol grasso utilizando un reactivo de tipo hidruro metálico (borohidruro de sodio, hidruro de litio y aluminio o similares), por hidrogenación catalítica o por otras técnicas bien conocidas para generar el alcohol grasso (véase, por ejemplo, las patentes US nº 2.865.968; 3.193.586; 5.124.491; 6.683.224; y 7.208.643). A continuación, la aminación se lleva a cabo preferentemente en una sola etapa haciendo reaccionar el alcohol grasso con amoniaco o una amina primaria o secundaria en presencia de un catalizador de aminación. Los catalizadores de aminación adecuados son bien conocidos. Son habituales los catalizadores que comprenden compuestos de cobre, níquel y/o metales alcalinotérreos. Para catalizadores y procesos adecuados para la aminación, véase las patentes US nº 5.696.294; 4.994.622; 4.594.455; 4.409.399; y 3.497.555.

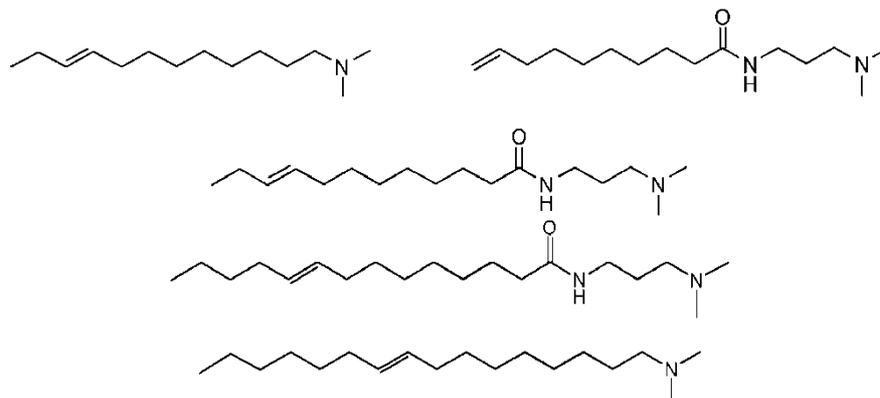
La amidoamina grasa se puede preparar haciendo reaccionar un ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, un ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados de tipo éster, obtenidos por metátesis, con una amina terciaria sustituida con aminoalquilo. Esto proporciona un producto con funcionalidad de amina terciaria sin necesidad de reducir una amida grassa a una amina grassa con un agente reductor fuerte. Las aminas terciarias adecuadas sustituidas con aminoalquilo tienen un grupo amino primario en un extremo, un grupo alquileo y un grupo amino terciario en el otro extremo de la molécula. Preferentemente, el grupo alquileo es un dirradical C₂-C₆ lineal o ramificado, tal como etileno, propileno, butileno o similares. Así, entre las aminas terciarias adecuadas sustituidas con aminoalquilo se incluyen, por ejemplo, N,N-dimetil-1,2-etanodiamina, N,N-dimetil-1,3-propanodiamina (DMAPA), N,N-dietil-1,3-propanodiamina, N,N-dimetil-1,4-butanodiamina y similares. La DMAPA es particularmente preferente. El grupo amino primario presenta una buena reactividad con el derivado de ácido o éster, mientras que la amina terciaria terminal se conserva en el producto y proporciona un sitio para la modificación adicional o funcionalización. La amina terciaria obtenida se transforma fácilmente, por ejemplo, en un óxido de amina, betaína, sulfobetaína o un grupo amonio cuaternario.

Las cantidades relativas de amina, amoniaco o amina terciaria sustituida con aminoalquilo que se hacen reaccionar con los reactivos de tipo éster o ácido dependen de la estequiometría deseada y se dejan a la discreción de la persona experta. En general, se utiliza suficiente amina (o amina terciaria sustituida con aminoalquilo) para que reaccione con la mayoría o todos los grupos de tipo ácido o éster disponibles, es decir, preferentemente más del 90%, y más preferentemente más del 95% de los grupos de tipo ácido o éster disponibles.

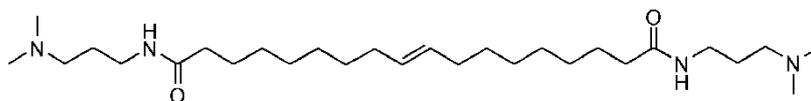
Consideración general sobre las estructuras químicas:

Como apreciará el experto en la materia, los productos preparados según la presente invención son típicamente mezclas de isómeros cis y trans. Salvo que se indique lo contrario, todas las representaciones estructurales proporcionadas en la presente memoria muestran únicamente un isómero trans. El experto apreciará que esta convención se adopta exclusivamente para mayor comodidad, y que se entiende que se hace referencia a una mezcla de isómeros cis y trans, a menos que el contexto indique lo contrario. (La serie "C18" de los siguiente ejemplos, por ejemplo, se refiere a productos que son isómeros trans nominalmente en un 100%, mientras que la serie "Mix" se refiere a productos que son nominalmente mezclas 80:20 de isómeros trans/cis). Las estructuras mostradas se refieren a menudo a un producto principal que puede estar acompañado de una proporción menor de otros componentes o isómeros de posición. Por ejemplo, los productos de reacción de los triglicéridos modificados son mezclas complejas. Como ejemplo adicional, los procesos de sulfonación o sulfitación a menudo dan lugar a mezclas de sulfonas, alcanosulfonatos y alquenosulfonatos, además de los productos isomerizados. De este modo, las estructuras indicadas representan los productos probables o mayoritarios. Las cargas pueden aparecer o no, pero se sobreentienden, como en el caso de las estructuras de óxido de amina. Normalmente no se incluyen los contraiones, como en las composiciones cuaternizadas, pero el experto en la materia puede deducir su presencia a partir del contexto.

A continuación aparecen ejemplos específicos de aminas grasas y amidoaminas grasas C₁₀, C₁₂, C₁₄ y C₁₆:

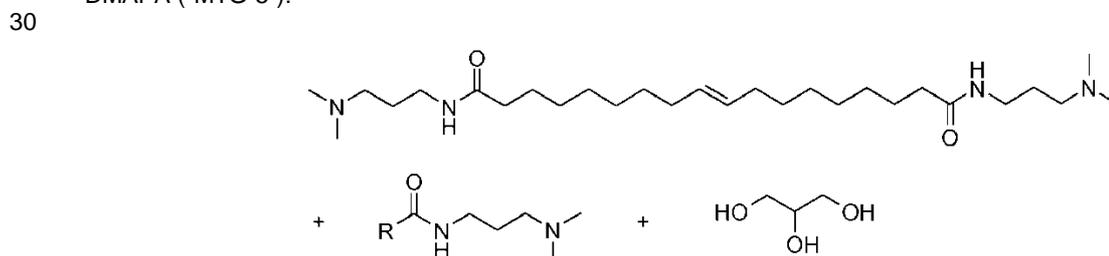


Un ejemplo de amidoamina grasa C₁₈:



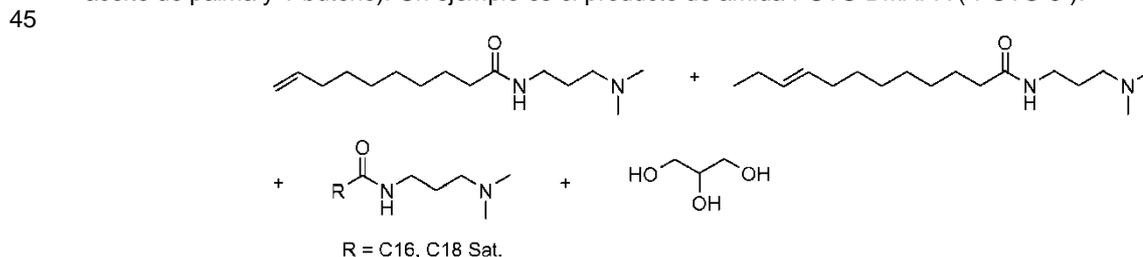
5 La mezcla de productos de aminas grasas o amidoaminas grasas puede ser compleja cuando el derivado de tipo éster que se hace reaccionar con la amina o amina terciaria sustituida con aminoalquilo es un triglicérido modificado obtenido por autometátesis de un aceite natural y separación para eliminar olefinas (véase, por ejemplo, los productos MTG y PMTG que se describen a continuación), o un triglicérido insaturado preparado por metátesis cruzada de un aceite natural y una olefina y separación para eliminar olefinas (véase, por ejemplo, los productos UTG y PUTG que se describen a continuación). Como puede observarse en los esquemas de reacción, los productos MTG y PMTG a partir de DMAPA incluyen una diamidoamina C₁₈ insaturada como componente principal, mientras que los productos UTG y PUTG incluyen un componente de amidoamina C₁₀ insaturada y uno o más componentes de amidoamina C₁₁ a C₁₇ insaturada. (Por ejemplo, con 1-buteno como reactivo de metátesis cruzada, tal como se ilustra, se obtiene un componente de amidoamina C₁₂ insaturada.) Otros componentes de las mezclas de productos son la glicerina y amidas saturadas o insaturadas que incorporan DMAPA. A pesar de esta complejidad, la purificación para aislar una determinada especie no suele resultar económica ni deseable para obtener un buen rendimiento.

20 De este modo, en una forma de realización, la amidoamina grasa se produce mediante la reacción de una amina terciaria sustituida con aminoalquilo y un triglicérido modificado preparado por autometátesis de un aceite natural. La autometátesis del aceite natural da lugar a una mezcla de olefinas y a un triglicérido modificado enriquecido en un componente diéster insaturado C₁₈ junto con diésteres saturados C₁₆-C₁₈. Las olefinas se extraen, generalmente con calor y presión reducida. Cuando el triglicérido modificado se hace reaccionar directamente con DMAPA, se obtiene una mezcla compleja en la que los grupos amino primarios de la DMAPA desplazan completa o parcialmente la glicerina de los ésteres de glicerilo para formar funcionalidades de amidoamina. Los siguientes productos de amidoamina representativos se preparan por reacción de DMAPA con MTG-0 (triglicérido modificado procedente del aceite de soja) o PMTG-0 (triglicérido modificado procedente del aceite de palma). Un ejemplo es la amida MTG DMAPA ("MTG-5"):



R = C₁₆, C₁₈ sat. + insat.

35 En otra forma de realización, la amidoamina grasa se produce mediante la reacción de una amina terciaria sustituida con aminoalquilo y un triglicérido insaturado preparado por metátesis cruzada de un aceite natural con una olefina. La metátesis cruzada del aceite natural y la olefina da lugar a una mezcla de olefinas y a un triglicérido insaturado rico en ésteres insaturados C₁₀ y C₁₂, así como en ésteres saturados C₁₆-C₁₈. Las olefinas se extraen, generalmente con calor y presión reducida. Cuando el triglicérido insaturado se hace reaccionar directamente con DMAPA, se obtiene una mezcla compleja en la que los grupos amino primarios de la DMAPA desplazan completa o parcialmente la glicerina de los ésteres de glicerilo para formar funcionalidades de amidoamina. Los siguientes productos de amidoamina representativos se preparan por reacción de DMAPA con UTG-0 (triglicérido insaturado obtenido por metátesis cruzada de aceite de soja y 1-buteno) o PUTG-0 (triglicérido insaturado obtenido por metátesis cruzada de aceite de palma y 1-buteno). Un ejemplo es el producto de amida PUTG DMAPA ("PUTG-5"):



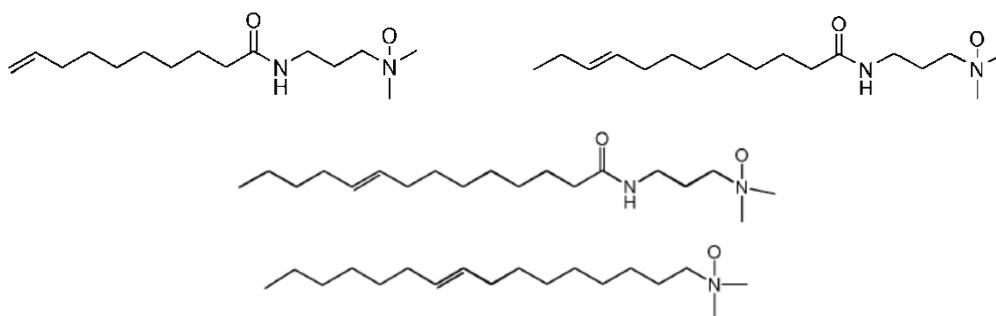
La reacción de formación de las amidoaminas a partir de ésteres de alquilo inferior se puede llevar a cabo bajo una

corriente de nitrógeno o al vacío para eliminar el alcohol liberado. Cuando actúan ésteres glicéridos como reactivos, la glicerina liberada no tiene que eliminarse del producto. La reacción se considera completa cuando el contenido de glicérido residual del producto alcanza el nivel deseado.

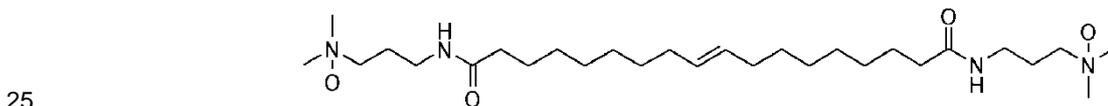
- 5 La presente invención incluye derivados obtenidos por uno o más procesos de entre la oxidación, la sulfonación y la sulfitación de la amina grasa o la amidoamina grasa. Si se desea, el grupo carbonilo de las amidoaminas grasas también puede reducirse para dar aminas grasas.

10 La oxidación se lleva a cabo por reacción de la amina grasa o amidoamina grasa con un oxidante, tal como peróxido de hidrógeno, aire, ozono, hidroperóxidos orgánicos o similares, a fin de convertir un grupo de amina terciaria en una funcionalidad de óxido de amina según métodos bien conocidos (véase March's Advanced Organic Chemistry, supra, at, p. 1541, y patente US nº 3.494.924) A continuación se muestran también procedimientos ilustrativos para la oxidación de las aminas grasas o amidoaminas grasas a los óxidos correspondientes utilizando peróxido de hidrógeno.

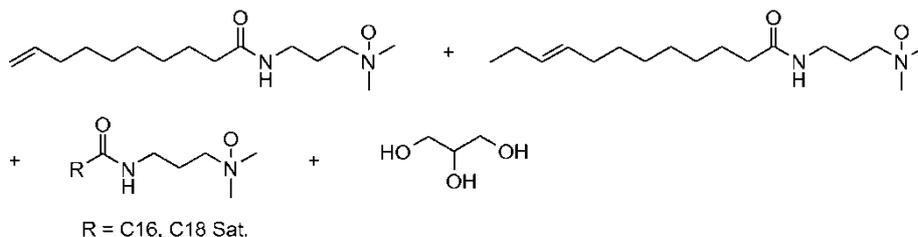
15 Ejemplos de óxidos de amina C₁₀, C₁₂, C₁₄ y C₁₆ adecuados:



Un ejemplo de óxido de amina C₁₈:



Óxido de amina ilustrativo a partir de una mezcla de amidoaminas a base de PUTG ("PUTG-12"):



35 Las aminas grasas o amidoaminas grasas y sus derivados tienen una insaturación que, si se desea, se puede sulfonar o sulfitar. La sulfonación se lleva a cabo por métodos bien conocidos, incluida la reacción de la olefina con trióxido de azufre. Opcionalmente, la sulfonación se puede llevar a cabo en un disolvente inerte. Entre los ejemplos no limitativos de disolventes adecuados se incluyen SO₂ líquido, hidrocarburos e hidrocarburos halogenados. En un proceso comercial, se utiliza un reactor de película descendente para sulfonar de forma continua la olefina utilizando trióxido de azufre. Se pueden utilizar otros agentes de sulfonación con o sin utilización de un disolvente (por ejemplo, ácido clorosulfónico, ácido sulfúrico fumante), pero generalmente el trióxido de azufre es el más económico. Las sulfonas, que son los productos inmediatos de la reacción entre olefinas y SO₃, ácido clorosulfónico y similares, pueden someterse a continuación a una reacción de hidrólisis con solución cáustica acuosa para obtener mezclas de sulfonatos de alqueno y sulfonatos de hidroxialcano. En las patentes US nº 3.169.142; 4.148.821; y la publicación de solicitud de patente US nº 2010/0282467 se describen métodos adecuados para la sulfonación de olefinas.

45 La sulfitación se alcanza mediante la combinación de una olefina en agua (y habitualmente un codisolvente, tal como isopropanol) con, por lo menos, un equivalente molar de un agente de sulfitación, utilizando métodos bien conocidos. Entre los agentes de sulfitación adecuados se incluyen, por ejemplo, sulfito de sodio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio o similares. Opcionalmente, se incluye un catalizador o iniciador, tal como peróxidos, hierro u otros iniciadores de radicales libres. Típicamente, la mezcla de reacción se mantiene a 15-100°C hasta que la reacción está razonablemente completa. En las patentes US nº 2.653.970; 4.087.457; 4.275.013 aparecen métodos

adecuados para la sulfitación de olefinas.

Las aminas grasas, amidoaminas grasas y sus derivados oxidados, reducidos, sulfonados y sulfitados se pueden incorporar a muchas composiciones para su utilización, por ejemplo, como tensioactivos, emulsionantes, agentes de sensación en la piel, formadores de película, modificadores reológicos, biocidas, potenciadores biocidas, disolventes, agentes de liberación y acondicionadores. Las composiciones son útiles en diversas aplicaciones, tales como el cuidado personal (productos de limpieza líquidos y en polvo para la ropa, suavizantes para la ropa líquidos y de lámina, limpiadores de superficies duras y blandas, antisépticos y desinfectantes) y productos de limpieza industrial o de equipamientos.

Las aminas o amidoaminas grasas y sus derivados se pueden utilizar en polimerizaciones en emulsión, incluidos los procesos para la fabricación de látex. Se pueden utilizar como tensioactivos, agentes humectantes, dispersantes o disolventes en aplicaciones agrícolas, como ingredientes inertes en plaguicidas o como adyuvantes para la administración de plaguicidas para la protección de cultivos, casas y jardines, y en aplicaciones profesionales. Las aminas o amidoaminas grasas y sus derivados también se pueden utilizar en aplicaciones de yacimientos petrolíferos, incluidos el transporte de petróleo y gas, productos químicos para producción, estimulación y perforación, conformidad de depósitos y usos de mejora, y espumantes especializados. Las composiciones también son útiles como moderadores de espuma o dispersantes para la fabricación de yeso, tableros de cemento, aditivos para hormigón y espumas de extinción de incendios. Las composiciones son útiles como agentes coalescentes para pinturas y recubrimientos, y como adhesivos a base de poliuretano.

En el procesamiento de alimentos y bebidas, las aminas o amidoaminas grasas y sus derivados se pueden utilizar para lubricar los sistemas de transporte utilizados para llenar los recipientes. Cuando se combinan con peróxido de hidrógeno, las aminas o amidoaminas grasas y sus derivados pueden funcionar como desinfectantes de baja espuma y agentes antisépticos, reductores del olor y agentes antimicrobianos para la limpieza y la protección de los equipos de procesamiento de alimentos o bebidas. En aplicaciones industriales, de equipamientos y de lavandería, las aminas o amidoaminas grasas y sus derivados, o sus combinaciones con peróxido de hidrógeno, se pueden utilizar para eliminar la suciedad y esterilizar y desinfectar tejidos, y como composiciones de formación de películas antimicrobianas sobre superficies duras.

Los siguientes ejemplos son únicamente ilustrativos de la presente invención. Los ejemplos que no están comprendidos en las reivindicaciones adjuntas son proporcionados a título únicamente comparativo.

Síntesis de materias primas:

Preparación de 9-decenoato de metilo ("C10-0") y 9-dodecenoato de metilo ("C12-0")



Los procedimientos de la publicación de solicitud de patente US nº 2011/0113679 se utilizan para generar materias primas C10-0 y C12-0, tal como sigue:

Ejemplo 1A: Metátesis cruzada de aceite de soja y 1-buteno. Un reactor Parr limpio, seco, de acero inoxidable, con camisa, de 18,9 litros (5 galones), provisto de tubo de inmersión, agitador superior, serpentines internos de enfriamiento/calentamiento, sonda de temperatura, válvula de toma de muestras y válvula de descarga, se purga con argón a 103 kPa (15 psig). El aceite de soja (SBO, 2,5 kg, 2,9 mol, Costco, $M_n = 864,4$ g/mol, 85% en peso de insaturación, rociado con argón en un recipiente de 18,9 l (5 galones) durante 1 h) se añade al reactor Parr. El reactor se cierra herméticamente y el SBO se purga con argón durante 2 h mientras se enfría a 10°C. Tras 2 h, el reactor se purga hasta 69 kPa (10 psig). La válvula del tubo de inmersión se conecta a un cilindro de 1-buteno (Airgas, grado CP, 228 kPa (33 psig) de presión del espacio de cabeza, > 99% en peso) y se vuelve a elevar la presión a 103 kPa (15 psig) con 1-buteno. El reactor se purga de nuevo hasta 69 kPa (10 psig) para eliminar el argón residual. El SBO se agita a 350 rpm y 9-15°C a 124-193 kPa (18 a 28 psig) de 1-buteno hasta que se transfieren 3 moles de 1-buteno por enlace olefínico de SBO al reactor (~2,2 kg de 1-buteno durante 4-5 h).

Se prepara una solución en tolueno de [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]-diclororrutenio(3-metil-2-butenilideno)(triclohexilfosfina) (C827, Materia) en un recipiente a presión de Fischer-Porter disolviendo 130 mg de catalizador en 30 g de tolueno (10 mol ppm por mol de enlace olefínico de SBO). La mezcla catalizadora se incorpora al reactor a través del tubo de inmersión del reactor mediante la presurización del espacio de cabeza del recipiente de Fischer-Porter con argón hasta 345-414 kPa (50-60 psig). El recipiente de Fischer-Porter y el tubo de inmersión se lavan con tolueno adicional (30 g). La mezcla de reacción se agita durante 2,0 h a 60°C y a continuación se deja enfriar a temperatura ambiente mientras se purgan los gases del espacio de cabeza.

Tras liberar presión, la mezcla de reacción se transfiere a un matraz de fondo redondo que contiene arcilla de

blanqueo (arcilla Pure-Flo® B80 CG, producto de Oil-Dri Corporation of America, 2% p/p SBO, 58 g) y una barra de agitación magnética. La mezcla de reacción se agita a 85°C en atmósfera de argón. Tras 2 h, durante las cuales se permite la purga de todo el 1-buteno restante, la mezcla de reacción se enfría a 40°C y se filtra a través de una frita de vidrio. Se transesterifica una alícuota de la mezcla de productos con NaOMe 1% p/p en metanol a 60°C. Por cromatografía de gases (GC), contiene: 9-decenoato de metilo (22% en peso), 9-dodecenoato de metilo (16% en peso), 9-octadecenodioato de dimetilo (3% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (3% en peso).

Los resultados se comparan favorablemente con los rendimientos calculados para una mezcla hipotética de equilibrio: 9-decenoato de metilo (23,4% en peso), 9-dodecenoato de metilo (17,9% en peso), 9-octadecenodioato de dimetilo (3,7% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (1,8% en peso).

Ejemplo 1B. Se sigue en términos generales el procedimiento del ejemplo 1A con 1,73 kg de SBO y 3 moles de 1-buteno/doble enlace de SBO. Se transesterifica una alícuota de la mezcla de productos con metóxido de sodio en metanol, tal como se ha descrito anteriormente. Los productos (por GC) son: 9-decenoato de metilo (24% en peso), 9-dodecenoato de metilo (18% en peso), 9-octadecenodioato de dimetilo (2% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (2% en peso).

Ejemplo 1C. Se sigue en términos generales el procedimiento del ejemplo 1A con 1,75 kg de SBO y 3 moles de 1-buteno/doble enlace de SBO. Se transesterifica una alícuota de la mezcla de productos con metóxido de sodio en metanol, tal como se ha descrito anteriormente. Los productos (por GC) son: 9-decenoato de metilo (24% en peso), 9-dodecenoato de metilo (17% en peso), 9-octadecenodioato de dimetilo (3% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (2% en peso).

Ejemplo 1D. Se sigue en términos generales el procedimiento del ejemplo 1A con 2,2 kg de SBO y 3 moles de 1-buteno/doble enlace de SBO. Adicionalmente, el tolueno utilizado para transferir el catalizador (60 g) se sustituye con SBO. Se transesterifica una alícuota de la mezcla de productos con metóxido de sodio en metanol, tal como se ha descrito anteriormente. Los productos (por GC) son: 9-decenoato de metilo (25% en peso), 9-dodecenoato de metilo (18% en peso), 9-octadecenodioato de dimetilo (3% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (1% en peso).

Ejemplo 1E. Separación de las olefinas del triglicérido modificado. Se carga un matraz de fondo redondo de 12 l equipado con una barra de agitación magnética, manta calefactora y controlador de temperatura, con los productos de reacción combinados de los ejemplos 1A-1D (8,42 kg). Se fija un condensador de enfriamiento con una entrada de vacío a la boca central del matraz y se conecta un matraz receptor al condensador. Los hidrocarburos volátiles (olefinas) se eliminan del producto de reacción por destilación al vacío. Temperatura del recipiente: 22°C-130°C; temperatura de la cabeza de destilación: 19°C-70°C; presión: 0,27-0,02 Pa (2.000-160 µTorr). Tras la eliminación de los hidrocarburos volátiles, quedan 5,34 kg de residuo no volátil. Se transesterifica una alícuota de la mezcla de productos no volátil con metóxido de sodio en metanol, tal como se ha descrito anteriormente. Los productos (por GC) son: 9-decenoato de metilo (32% en peso), 9-dodecenoato de metilo (23% en peso), 9-octadecenodioato de dimetilo (4% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (5% en peso). Esta mezcla también se denomina "UTG-0". (Un producto análogo preparado a partir de aceite de palma se denomina "PUTG-0").

Ejemplo 1F. Metanólisis del triglicérido modificado. Se carga un matraz de fondo redondo de 12 l equipado con una barra de agitación magnética, condensador, manta calefactora, sonda de temperatura y adaptador de gases, con metóxido de sodio en metanol (1% p/p, 4,0 l) y la mezcla de productos no volátil producida en el ejemplo 1E (5,34 kg). La mezcla heterogénea resultante de color amarillo claro se agita a 60°C. Después de 1 h, la mezcla se vuelve homogénea y adopta un color naranja (pH = 11). Tras 2 h de reacción, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y se forman dos capas. La fase orgánica se lava con metanol acuoso (50% v/v, 2 x 3 l), se separa y se neutraliza mediante un lavado con ácido acético glacial en metanol (1 mol HOAc/mol NaOMe) a pH = 6,5. Rendimiento: 5,03 kg.

Ejemplo 1G. Aislamiento de materias primas de éster metílico. Se carga un matraz de fondo redondo de 12 l equipado con un agitador magnético, columna de relleno y controlador de temperatura, con la mezcla de ésteres de metilo producida en el ejemplo 1F (5,03 kg), y el matraz se coloca sobre una manta calefactora. La columna de vidrio mide 5,08 cm x 91,4 cm (2 pulgadas x 36 pulgadas) y contiene 0,41 cm (0,16 pulgadas) de sillas de acero inoxidable Pro-Pak™ (Cannon Instrument Co.). La columna se fija a una cabeza de destilación fraccionada sobre la que se monta un matraz de 1 l previamente pesado para la recogida de fracciones. La destilación se lleva a cabo al vacío (13,3-16,0 mPa (100-120 µTorr)). Se utiliza una relación de reflujo de 1:3 para aislar el 9-decenoato de metilo ("C10-0") y el 9-dodecenoato de metilo ("C12-0"). Las muestras recogidas durante la destilación, las condiciones de destilación y la composición de las fracciones (por GC) se indican en la tabla 1. Una relación de reflujo de 1:3 se refiere a 1 gota recogida por cada 3 gotas que se retornan a la columna de destilación. La combinación de las fracciones apropiadas da lugar a 9-decenoato de metilo (1,46 kg, 99,7% de pureza) y 9-dodecenoato de metilo (0,55 kg, > 98% de pureza).

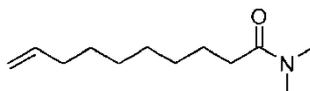
Tabla 1. Aislamiento de C10-0 y C12-0 por destilación

Fracciones de destilación #	Temp. Cabeza (°C)	Temp. Recipiente (°C)	Vacío (mPa (µTorr))	Peso (g)	C10-0 (% en peso)	C12-0 (% en peso)
1	40-47	104-106	14,7 (110)	6,8	80	0
2	45-46	106	14,7 (110)	32,4	99	0
3	47-48	105-110	16,0 (120)	223,6	99	0
4	49-50	110-112	16,0 (120)	283	99	0
5	50	106	14,7 (110)	555	99	0
6	50	108	14,7 (110)	264	99	0
7	50	112	14,7 (110)	171	99	0
8	51	114	14,7 (110)	76	97	1
9	65-70	126-128	14,7 (110)	87	47	23
10	74	130-131	14,7 (110)	64	0	75
11	75	133	14,7 (110)	52,3	0	74
12	76	135-136	14,7 (110)	38	0	79
13	76	136-138	13,3 (100)	52,4	0	90
14	76	138-139	13,3 (100)	25,5	0	85
15	76-77	140	14,7 (110)	123	0	98
16	78	140	13,3 (100)	426	0	100

Síntesis de precursores:

5

C10-25: Amida DMA C10

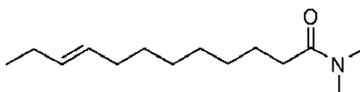


10 Se carga un matraz de fondo redondo con materia prima de éster metílico C10-0 (235 g) y la mezcla se desgasifica con nitrógeno. Se añade metóxido de sodio (5 g de solución al 30% en metanol) mediante una jeringa y la mezcla se agita durante 5 min. Se añade lentamente dimetilamina (67 g) a través del tubo de inmersión sumergido. Después de la adición, la mezcla se calienta a 60°C y se deja reposar hasta el día siguiente. La amida, C10-25, se recupera por

15 destilación al vacío (120°C, 2,67 kPa (20 mmHg)). Rendimiento: 241,2 g (96,3%). Índice de yodo= 128,9 g I₂/100 g de muestra. ¹H RMN (CDCl₃), δ (ppm) = 5,8 (CH₂=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 2,8-3,0 (-C(O)-N(CH₃)₂); 2,25 (-CH₂-C(O)-). Contenido de éster (por ¹H RMN): 0,54%.

C12-25: Amida DMA C12

20

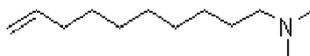


25 Se carga un matraz de fondo redondo con éster metílico C12-0 (900 g) y la materia prima se desgasifica con nitrógeno a 60°C. Se añade metóxido de sodio (30 g de solución al 30% en metanol) mediante una jeringa y la mezcla se agita durante 5 min. A continuación se aplica vacío y el recipiente de reacción se cierra herméticamente.

30 Se añade lentamente dimetilamina (200 g) a través del tubo de inmersión sumergido contra el vacío estático. Tras la adición, el vacío restante se libera con nitrógeno y la mezcla se calienta a 70°C durante 1 h. La mezcla se calienta a 80°C, se burbujea DMA a través del líquido durante 2 h y la mezcla se calienta a 90°C durante 1 h. Se detiene el burbujeo y la reacción se enfría a 75°C. Se aplica vacío total y se mantiene durante 0,5 h. Se libera el vacío y se añaden H₂SO₄ al 50% (16,3 g) y agua desionizada (200 ml) para inactivar el catalizador. La capa orgánica se lava con agua desionizada (2 x 300 ml, luego 1 x 150 ml) y luego solución saturada de cloruro sódico al 20% (50 ml). La capa orgánica se concentra (vacío total, 75°C) y se destila al vacío (recipiente: 140-150°C) para aislar la amida C12-25. Índice de yodo: 112,8 g I₂/100 g de muestra; % de humedad: 65 ppm. ¹H RMN (CDCl₃), δ (ppm): 5,35 (-CH=CH-); 2,8-3,0 (-C(O)-N(CH₃)₂); 2,25 (-CH₂-C(O)-).

Síntesis de amina:

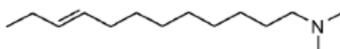
C10-38: Amina C10



40

Se añade lentamente la amida C10-25 (475 g) durante 3 h a una suspensión agitada en THF de LiAlH_4 (59,4 g) en atmósfera de nitrógeno manteniendo la temperatura a 11-15°C. La mezcla se calienta a temperatura ambiente y se agita hasta el día siguiente. La mezcla se enfría en un baño de hielo y se añade agua (60 g) con precaución, seguido por una solución de NaOH al 15% (60 g) y a continuación se añade agua adicional (180 g). La mezcla se calienta a temperatura ambiente y se agita durante 1 h. La mezcla se filtra y la torta de filtración se lava con THF. Los filtrados se combinan y se concentran. El análisis por RMN del producto crudo indica que contiene aproximadamente el 16% de 9-decen-1-ol, un subproducto formado durante la reducción de la amida. Con el fin de secuestrar el alcohol, debe añadirse anhídrido ftálico, formándose el semiéster/ácido. La mezcla de productos se calienta a 60°C y se añade anhídrido ftálico (57,5 g) en porciones. El análisis por RMN de la mezcla indica que el alcohol se ha consumido completamente y la mezcla se destila a vacío para aislar C10-38. Índice de amina: 298,0 mg KOH/g; índice de yodo: 143,15 g $\text{I}_2/100$ g de muestra; % de humedad: 0,02%. ^1H RMN (CDCl_3), δ (ppm): 5,8 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$); 4,9 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$); 3,7 ($-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

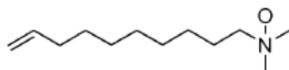
C12-26: Amina C12



Se sigue en términos generales el procedimiento utilizado para preparar la C10-38 con la amida C12-25 (620 g) y LiAlH_4 (67,8 g). Cuando se completa la reacción, se utilizan agua (68 g) y solución acuosa de NaOH al 15% (68 g) y agua (204 g) para detener la reacción. Después de las etapas habituales de filtración y concentración, el análisis por RMN del producto crudo indica la presencia de aproximadamente un 16% de 9-dodecen-1-ol. Y se añade anhídrido ftálico (30 g) para secuestrar el alcohol. A continuación, la mezcla se destila al vacío para obtener la C12-26. Índice de amina: 258,1 mg KOH/g muestra; índice de yodo: 120,0 g $\text{I}_2/100$ g de muestra. ^1H RMN (CDCl_3), δ : 5,35 ($-\text{CH}=\text{CH}-$); 2,2 ($-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

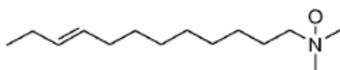
Óxidos de amina a partir de aminas:

C10-39: Óxido de amina C10



Se carga un matraz de fondo redondo con amina C10-38 (136 g), agua (223 g) y Hamp-Ex 80 (solución de dietilentriamina pentaacetato pentasódico, 0,4 g). La mezcla se calienta a 50°C y se añade hielo seco hasta que el pH es ~7,0. Cuando el pH se estabiliza, se añade peróxido de hidrógeno (solución al 35%, 73,5 g) gota a gota y se deja que la exotermia resultante caliente la mezcla a 75°C. Cuando se ha completado la adición de peróxido, la mezcla se mantiene a 75°C durante 18 h. La agitación continúa a 75°C hasta que la cantidad de peróxido residual es < 0,2%. El análisis por ^1H RMN indica la compleción de la reacción y la solución se enfría a temperatura ambiente para obtener óxido de amina C10-39. Peróxido residual: 0,13%; amina terciaria libre: 0,63%; óxido de amina: 32,6%.

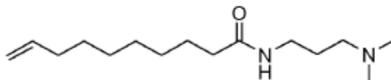
C12-28: Óxido de amina C12



Se carga un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico superior y un embudo de adición con agua desionizada (93,5 g) y Hamp-Ex 80 (0,3 g). La mezcla se calienta a 50°C mientras se añaden amina C12-26 (137 g, 0,65 mol) y hielo seco (~5 g). Se añade peróxido de hidrógeno (solución al 35%, 64,3 g, 0,66 mol) gota a gota a la mezcla de reacción, permitiendo que la mezcla de reacción se caliente por exotermia a 80°C y a continuación se mantiene la reacción a esta temperatura utilizando un baño de agua para la refrigeración. La mezcla se espesa cuando se han añadido dos tercios del H_2O_2 , y se añade más agua desionizada (73,7 g). Tras completar la adición de peróxido, la mezcla se agita a 80°C durante 24 h hasta que una tira de papel indicador de peróxido indica un contenido bajo de peróxido residual. La mezcla de reacción con el ~40% de sólidos se diluye con agua hasta el ~37,5% de sólidos para obtener una solución homogénea. La valoración muestra un 37,2% de óxido de amina C12 y un 0,009% de amina libre. El análisis por ^1H RMN (CDCl_3) confirma la formación del óxido de amina a partir del desplazamiento del pico de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ de 2,18 ppm (para la amina) a 3,12 ppm.

Síntesis de amidoamina:

C10-17: Amida DMAPA C10



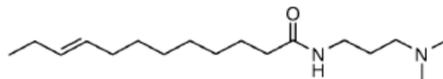
5

Se carga un matraz de fondo redondo equipado con tubo de burbujeo de nitrógeno, agitador mecánico y trampa de Dean-Stark con éster metílico C10-0 (500 g, 2,7 mol), 3-(dimetil-amino)propilamina ("DMAPA", 331 g, 3,24 mol) y metóxido de sodio (8,3 g de una solución al 30% en metanol). La mezcla de reacción se calienta a 100°C y se recoge el metanol. La temperatura de reacción se aumenta en incrementos de 5°C hasta que la temperatura alcanza 130°C. La mezcla se mantiene a 130°C durante 1 h y a continuación se aplica un burbujeo de nitrógeno sumergido durante 2,5 h. La temperatura se eleva a 140°C durante 3,5 h adicionales. El destilado recogido (122 ml) incluye metanol y cierta cantidad de DMAPA. La mezcla de reacción se enfría a 110°C, se detiene el burbujeo de nitrógeno y se aplica vacío. Se extrae el exceso de DMAPA (150°C, 2,67 kPa (20 mmHg), 30 min). El producto, amidoamina C10-17, tiene un índice de amina de 224,14 (eq en peso: 250,28). La ¹H RMN (CDCl₃) confirma la formación de la amida a partir de la desaparición del pico de éster metílico a 3,61 ppm y la aparición de las señales de DMAPA CH₂ a 3,27, 2,09 y 1,60 ppm, y del N(CH₃)₂ a 2,18 ppm.

10

15

C12-17: Amida DMAPA C12



20

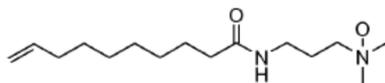
Se sigue en términos generales el procedimiento utilizado para preparar la C10-17 con éster metílico C12-0 (670 g), DMAPA (387 g) y metóxido de sodio (11,2 g de de solución al 30% en peso en metanol). El producto resultante, amidoamina C12-17, tiene un índice de amina de 196,39 (eq en peso: 281,3). La ¹H RMN (CDCl₃) confirma la formación de la amida a partir de la desaparición del pico de éster metílico a 3,61 ppm y la aparición de las señales de DMAPA CH₂ a 3,30, 2,11 y 1,62 ppm, y del N(CH₃)₂ a 2,20 ppm.

25

30

Óxidos de amina a partir de amidoaminas:

C10-20: DMAPA AO C10

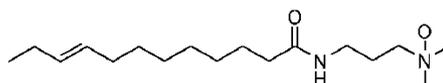


Se carga un matraz de fondo redondo con amidoamina C10-17 (162,6 g), agua (267 g) y Hamp-Ex 80 (0,5 g). La mezcla se calienta a 50°C en atmósfera de nitrógeno y se añaden varios trozos pequeños de hielo seco. Se añade peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 35% en peso, 64,5 g) gota a gota mientras se mantiene la temperatura a menos de 75°C. Cuando se ha completado la adición de H₂O₂, la mezcla se mantiene a 70°C durante 7 h. El papel indicador de peróxido indica < 0,5% de H₂O₂ residual. La mezcla se calienta durante 3 horas a 75°C y a continuación se enfría a temperatura ambiente, obteniéndose óxido de amina C10-20 en agua. El producto comprende (por valoración): 35,2% de óxido de amina; 0,85% de amina libre.

35

40

C12-20: DMAPA AO C12



45

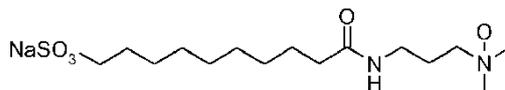
Se carga un matraz de fondo redondo con amidoamina C12-17 (250 g), agua (400 g) y Hamp-Ex 80 (0,7 g). Se añade hielo seco hasta que el pH es 8-9. La mezcla se calienta a 50°C en atmósfera de nitrógeno. Se añade peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 35% en peso, 88 g) gota a gota mientras se mantiene la temperatura a menos de 75°C. La mezcla se mantiene a 70°C durante 3 h y a continuación se enfría a temperatura ambiente hasta el día siguiente. La mezcla se vuelve a calentar a 75°C y se añade agua (50 g) para ayudar a disolver los sólidos. La mezcla se mantiene a 75°C durante 4 h. El análisis con tiras de papel indicador de peróxido indica trazas de peróxido residual. La mezcla se enfría para recuperar el óxido de amina C12-20 en forma de solución acuosa. El producto comprende (por valoración): 33,4% de óxido de amina; 0,06% de amina libre.

50

55

Derivados sulfonados a partir de amidoaminas:

C10-21: Sulfonato de DMAPA AO C10

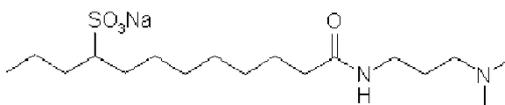


5

Se carga un matraz de fondo redondo equipado con barra de agitación, condensador y termopar con óxido de amina C10-20 (212,4 g, 36,8% de sólidos) y metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$; 28,09 g, 1,03 eq de NaHSO_3), y la mezcla se agita hasta homogeneidad. La solución se calienta a 80°C y se ajusta el pH a 7,5 con SO_2 gaseoso. Después de 30 min, el pH vuelve a ajustarse a 7,5 con SO_2 . Después de 1 h, el pH se ajusta por tercera vez con SO_2 y a continuación se calienta a 80°C hasta el día siguiente. Después de 16 h, el análisis por ^1H RMN (D_2O) indica la compleción de la reacción. La señal para el grupo metilo del óxido de amina se ha desplazado a 2,6 ppm (de 3,1 ppm en el material de partida), lo que indica la conversión del óxido de amina en sulfitoamina. Se añade hidróxido de sodio (5,46 g, 0,2 eq) para hidrolizar la sulfitoamina y la mezcla se calienta a 80°C hasta el día siguiente. Después de 16 h, el análisis por ^1H RMN indica que la señal del metilo de la amina se ha desplazado a 2,2 ppm, lo que indica la hidrólisis de la sulfitoamina para dar la amina correspondiente. La mezcla se enfría a 50°C y el pH se ajusta de 10,1 a 8,3 mediante la adición de hielo seco. Se añade peróxido de hidrógeno (28,43 g, 1,02 eq) gota a gota manteniendo la temperatura de reacción por debajo de 70°C . La mezcla se mantiene a 70°C durante 16 h. La mezcla se enfría para proporcionar sulfonato C10-21 en forma de solución acuosa. El análisis por ^1H RMN (D_2O) confirma la formación del sulfonato de óxido de amina a partir de la aparición del $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ a 3,2 ppm, lo que se corresponde bien con el $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ del óxido de amina de partida, y de una nueva señal a 2,7 ppm, correspondiente a los protones adyacentes al grupo sulfonato ($-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$).

25

C12-42: Sulfonato de DMAPA C12



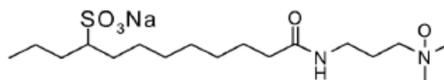
30

35

Se cargan amidoamina C12-17 (193,7 g) y alcohol isopropílico ("IPA", 400 g) en un matraz equipado con un agitador mecánico y un termopar. Se añade una solución preparada a partir de metabisulfito de sodio (65,5 g), sulfito de sodio (8,4 g) y agua desionizada (400 g). La solución se calienta a 75°C y se ajusta el pH de 7,5 a 6,5 con SO_2 gaseoso. Se añade terc-butilperoxibenzoato (TBB, 1 ml). A lo largo de las siguientes 16 h, se añaden agua adicional (200 g), IPA (100 g) y TBB (2,2 ml). El pH se ajusta tres veces más a 6,5 con SO_2 . Tras enfriar, la mezcla de reacción se somete a arrastre de gases para eliminar el IPA y el pH del producto líquido se ajusta a 9,0 mediante la adición de NaOH . Se analiza el producto sulfonado acuoso (982 g). La ^1H RMN (D_2O) indica un 80% de conversión de la olefina de partida a partir de la integración de las señales protónicas de las olefinas residuales a 5,2-5,5 ppm. La formación del producto sulfonado se confirma por la presencia de una nueva señal a 2,4-2,6 ppm, correspondiente al protón adyacente al sulfonato. El producto comprende, además del sulfonato, el 60,1% de agua, el 3,63% de IPA, el 5,15% de Na_2SO_4 y el 1,99% de Na_2SO_3 .

40

C12-21: Sulfonato de DMAPA AO C12



45

50

Se cargan sulfonato C12-42 (405,5 g) y Hamp-Ex 80 (0,37 g) en un matraz de fondo redondo. La mezcla se calienta a 50°C y se añade peróxido de hidrógeno acuoso (35%, 46,65 g) gota a gota y sin calentamiento adicional, manteniendo la temperatura de reacción por debajo de 75°C . La mezcla se mantiene a 85°C durante 36 h. La valoración del tiosulfato de sodio indica que el producto contiene el 0,9% de peróxido de hidrógeno residual. Contenido de agua: 63,93%. La ^1H RMN (D_2O) indica un 70% de conversión de la amina terciaria de partida en el óxido de amina, a partir de la integración de los picos de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ a 2,74 ppm, para la amina, y a 3,25 ppm, para el óxido de amina.

Preparación de la materia prima 9-hexadecenoato ("C16-0") de metilo

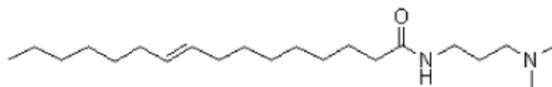


55

Se siguen en términos generales los procedimientos del ejemplo 1A, excepto porque se lleva a cabo una metátesis cruzada con aceite de soja de 1-octeno en lugar de 1-buteno. A continuación, los productos de reacción combinados

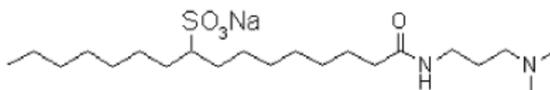
se extraen tal como se describe en el ejemplo 1E para eliminar la fracción de hidrocarburos insaturados más volátiles de la fracción de aceite modificado. Se aplica el procedimiento del ejemplo 1F para convertir la fracción de aceite modificado en una mezcla de ésteres metílicos que incluye 9-hexadecenoato de metilo. Se lleva a cabo una destilación fraccionada a presión reducida para aislar el producto deseado, el 9-hexadecenoato de metilo, de los demás ésteres metílicos.

C16-9: Amida DMAPA C16:



Se carga un matraz de fondo redondo equipado con tubo de burbujeo de nitrógeno, agitador mecánico y trampa de Dean-Stark con éster metílico C16-0 (505,2 g), DMAPA (223,2 g) y metóxido de sodio (12,6 g de una solución al 30% en metanol). La mezcla de reacción se calienta a 105°C y se recoge el metanol. La temperatura de reacción se aumenta gradualmente hasta que la temperatura alcanza 140°C. La mezcla se mantiene a 140°C durante 2 h. La mezcla de reacción se enfría a 100°C y se aplica el vacío aumentando gradualmente la temperatura hasta 120°C. El análisis tras un fin de semana a temperatura ambiente muestra la compleción de la reacción. Se extrae la DMAPA residual (130°C, vacío total, 3 h). El producto, amidoamina C16-9, tiene eq en peso: 339,5, DMAPA libre: 0,56%, y un espectro de ^1H RMN coherente con la estructura esperada.

C16-11: Sulfonato de DMAPA C16:



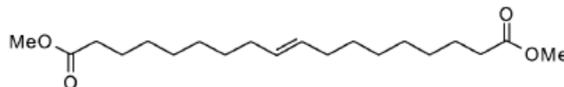
Se carga amida C16-9 (228,4 g) en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador, condensador y termopar, y se añade alcohol isopropílico (IPA, 530 g). Se disuelve sulfito de sodio (33,6 g) en agua y se añade a la solución de amida, seguido de terc-butilperoxibenzoato (TBB, 1,3 g). La mezcla se calienta a 75°C y se ajusta el pH de 8,2 a 6,9 con SO_2 gaseoso. El pH aumenta durante las primeras 4 h y se ajusta a 6,9 con SO_2 . La mezcla se agita hasta el día siguiente. Se añade el sulfito de sodio restante (33,6 g) y no es necesario ningún ajuste del pH. Se añade más TBB (1,3 g) y la mezcla de reacción se agita hasta el día siguiente a 75°C. El análisis por ^1H RMN indica una conversión del 50%. El pH se ajusta de 6,5 a 6,7, se añade más TBB (1,0 ml) y la mezcla se agita hasta el día siguiente a 75°C. La conversión alcanza el 63% y permanece una cantidad significativa de SO_2/SO_3 , por lo que el pH se ajusta a 6,8 y se prosigue la agitación. El calentamiento prolongado no mejora significativamente la conversión y se interrumpe la reacción. Se extraen el IPA y el agua, obteniéndose C16-11 en forma de solución con el 48% de sólidos. Humedad: 52,1%; pH: 6,34; sulfato inorgánico: 7,43%; Na_2SO_3 : 3,45%; conversión de C16-9 en amidoamina sulfitada (por ^1H RMN): 67,5%.

C16-12: Sulfonato AO DMAPA C16

Se carga un matraz de fondo redondo con sulfonato de DMAPA C16-11 (442,3 g), agua (490 g) y Hamp-Ex 80 (1,3 g). Se añade peróxido de hidrógeno (solución al 35%, 106 g) gota a gota, manteniendo la temperatura por debajo de 75°C mediante enfriamiento externo, según sea necesario. Al final de la adición, la mezcla se mantiene a 75°C durante 18 h. El análisis de la mezcla mediante valoración de tiosulfato muestra un nivel elevado de peróxido residual, y la agitación se continúa a 75°C hasta que el nivel es < 1%. La solución se enfría a temperatura ambiente y se analiza el producto de óxido de amina, C16-12. El espectro de ^1H RMN es coherente con la estructura objetivo y no muestra amina libre residual.

Síntesis de materias primas:

Preparación de 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetilo ("Mix-0" o "C18-0")



Se calientan ocho muestras de 9-dodecenoato de metilo (10,6 g cada una, véase la tabla 2) a 50°C y se desgasifican con argón durante 30 min. Se añade un catalizador de metátesis ([1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]diclororrutenio(3-metil-2-butenilideno)-(triciclohexilfosfina), producto de Materia) al 9-dodecenoato de metilo (cantidad indicada en la tabla 2) y se aplica vacío para proporcionar una presión de < 133 Pa (1 mmHg). Se deja que la mezcla de reacción experimente metátesis cruzada durante el tiempo indicado. El análisis por

cromatografía de gases indica que el 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetilo se produce con los rendimientos indicados en la tabla 2. "Mix-0" es una mezcla de isómeros trans/cis 80:20 obtenida a partir de la mezcla de reacción. La cristalización proporciona la alimentación de isómero todo trans, "C18-0".

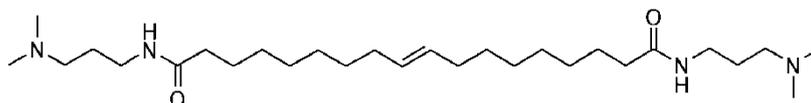
5 **Tabla 2. Autometátesis de 9-dodecanoato de metilo**

Muestra	Carga de catalizador (ppm mol/mol)*	Tiempo de reacción (h)	C18-0 (superficie por GC, %)
A	100	3	83,5
B	50	3	82,5
C	25	3	83,0
D	10	3	66,2
E	15	4	90,0
F	13	4	89,9
G	10	4	81,1
H	5	4	50,9

* ppm mol de catalizador/mol de 9-dodecanoato de metilo

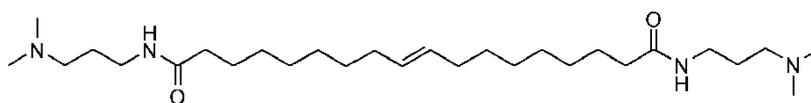
Derivados de ácido dibásico C18:

10 C18-26: Amida DiDMAPA C18 (100% trans)



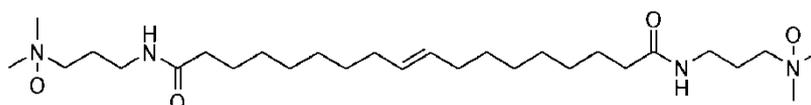
15 Se carga un matraz de fondo redondo provisto de un agitador mecánico con diéster C18-0 (545,6 g) y DMAPA (343,3 g). Se fija una trampa de Dean-Stark y se añade metóxido de sodio (20 g de solución al 30% en peso en MeOH). La temperatura se eleva a 110°C durante 1,5 h y se recoge el metanol. La temperatura se eleva a 150°C por incrementos a medida que disminuye la velocidad de destilación. La mezcla se mantiene a 150°C durante 6,5 horas y a continuación se enfría a temperatura ambiente. El análisis por ¹H RMN indica una cantidad menor de éster metílico sin reaccionar. La mezcla se calienta a 180°C durante varias horas y se añaden DMAPA adicional y metóxido de sodio. La mezcla se enfría y se neutraliza con ácido clorhídrico concentrado. Cuando la mezcla se ha enfriado a 90°C, se añade lentamente agua desionizada con agitación vigorosa, lo que provoca la precipitación de la amida y da lugar a una suspensión. Los sólidos se aíslan por filtración al vacío y se lavan con agua. El producto sólido, amida todo trans C18-26, se seca al vacío. Rendimiento: 92,2%. La ¹H RMN (CDCl₃) confirma la formación de la amida a partir de la desaparición del pico de éster metílico a 3,65 ppm y la aparición de las señales de DMAPA CH₂ a 3,31, 2,12 y 1,62 ppm, y del N(CH₃)₂ a 2,20 ppm.

MIX-26: Amida DiDMAPA C18 (80:20 trans/cis)



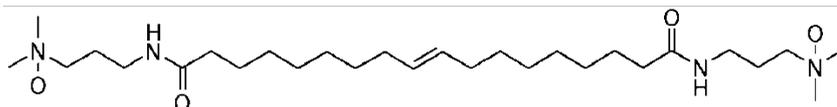
30 Se sigue en términos generales el procedimiento utilizado para preparar la C18-26 con el diéster Mix-0 (824,3 g), DMAPA (519,5 g) y metóxido de sodio (20 g de solución al 30% en peso en MeOH). La temperatura se aumenta a 140°C y se mantiene durante varias horas con un burbujeo lento de nitrógeno para ayudar a eliminar compuestos volátiles. El análisis por ¹H RMN muestra únicamente trazas del éster de partida. La mezcla se enfría a 100°C y se seca aplicando vacío total. A continuación, la mezcla se neutraliza con ácido sulfúrico (50%, 11 g) y se añade agua desionizada, lo que provoca la precipitación del producto de amida. El producto se filtra al vacío y se lava con agua. El filtrado se extrae con una mezcla de cloroformo y acetato de etilo. El disolvente orgánico se evapora y se obtiene un aceite amarillo que, en reposo, se solidifica. Los sólidos aceitosos y sólidos obtenidos por filtración se combinan y se disuelven en cloroformo. El cloroformo se evapora a presión reducida y el sólido resultante se seca a alto vacío. El producto, Mix-26, tiene un índice de amina de 229,14 (eq en peso: 489,7). La ¹H RMN (CDCl₃) confirma la formación de la amida a partir de la desaparición del pico de éster metílico a 3,61 ppm y la aparición de las señales de DMAPA CH₂ a 3,31, 2,12 y 1,63 ppm, y del N(CH₃)₂ a 2,21 ppm.

45 C18-29: DiDMAPA DiAO C18 (100% trans)



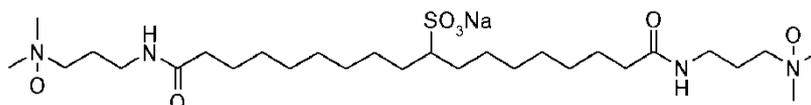
Se carga un matraz de fondo redondo con amina C18-26 (141,0 g), agua (231,2 g) y Hamp-Ex 80 (0,4 g). La mezcla se calienta a 50°C y se añade hielo seco hasta un pH de 8,8. Cuando el pH se estabiliza, se añade H₂O₂ acuoso (35%, 57,8 g) gota a gota sin calentamiento, manteniendo la temperatura por debajo de 75°C. Cuando se ha completado la adición de peróxido, la mezcla se calienta a 85°C durante 18 h. La mezcla se enfría a temperatura ambiente. Las valoraciones indican: óxido de amina: 1,32 meq/g; amina libre: 0,027 meq/g; peróxido libre: 0,0019%; agua: 66,4%.

MIX-29: DiDMAPA DiAO C18 (80:20 trans/cis)



Se sigue en términos generales el procedimiento utilizado para preparar C18-29 con la amina Mix-26 (140,0 g), agua (230 g), Hamp- Ex 80 (0,4 g) y peróxido de hidrógeno al 35% (57,2 g). A continuación, las valoraciones indican: óxido de amina: 1,33 meq/g; amina libre: 0,046 meq/g; peróxido libre: 0,10%; y agua: 64,24%.

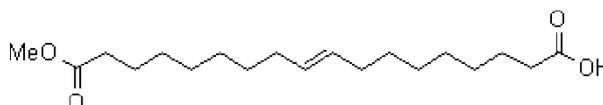
C18-30: Sulfonato de DiDMAPA DiAO C18



Se calienta diamida insaturada C18-26 (115,38 g) a 60°C con alcohol isopropílico (700 g) en un matraz de fondo redondo para disolver el material de partida y se añade t-butilperoxibenzoato (1,25 ml). Se añade una solución preparada a partir de metabisulfito de sodio (12,99 g), sulfito de sodio (1,67 g) y agua desionizada (500 g) gota a gota durante 15 min a la solución de olefina. La mezcla de reacción se agita a 75°C, se ajusta el pH de 9,0 a 6,5 con SO₂ y la mezcla se mantiene a 75°C durante 16 h. El análisis por ¹H RMN indica una conversión del 54%. El pH se ajusta con SO₂ a 6,5 tres veces más durante las siguientes 8 h y a continuación la mezcla se agita a 75°C durante 16 h. Tras extraer el disolvente, la ¹H RMN muestra una cantidad despreciable de IPA residual y la integración de los picos de olefina indica que la mezcla contiene el 77% de producto sulfitado y el 23% de olefina de partida.

La mezcla se transfiere a un matraz de fondo redondo. Se añade Hamp-Ex 80 (0,32 g) y la solución resultante se calienta a 50°C. Se añade H₂O₂ acuoso (35%, 47,3 g) gota a gota sin calentamiento, manteniendo la temperatura por debajo de 75°C. Cuando se ha completado la adición de peróxido, la mezcla se calienta a 85°C durante 18 h. El producto se enfría a temperatura ambiente y se analiza. Las valoraciones indican: peróxido libre: 0,25%; agua: 63,71%. La ¹H RMN (D₂O) indica la conversión completa de la amida diDMAPA de partida en el producto de óxido de amina esperado, tal como pone de manifiesto la desaparición del pico de N(CH₃)₂ a 2,20 ppm para la amina y la aparición de un pico a 2,73 ppm para el N(CH₃)₂ del óxido de amina.

MIX-69: Ester/ácido C18 (80:20 trans/cis)



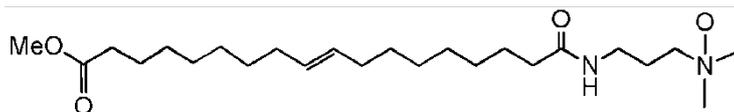
El semi-ácido/éster Mix-69 se prepara a partir del éster dibásico Mix-0 (utilizado tal como se recibe), tal como se describe en Organic Synthesis: Col. Vol. IV (1963) 635. De este modo, se añade Mix-0 (1 kg) a metanol (~9 l) y la mezcla se agita mecánicamente. En un recipiente separado, se disuelve Ba(OH)₂ (274,4 g) en metanol (~4 l) y la solución se añade en porciones durante 2 h a la solución agitada de diéster, lo que provoca la formación de un precipitado blanco. El sólido se aísla por filtración, se lava varias veces con metanol y se seca al aire. A continuación, el sólido se transfiere a un recipiente de reacción de 12 l y se suspende en acetato de etilo (~3,5 l). Se añade HCl acuoso (32%, Aldrich, 1.248,6 g) en porciones a la suspensión agitada, lo que provoca la disolución del sólido y la formación de una solución transparente. La solución se lava tres veces con agua y las capas acuosas se separan y se recogen en un recipiente separado. Las capas acuosas combinadas se extraen una vez con acetato de etilo y la fase orgánica se combina con la solución de producto lavada. La mezcla se seca (Na₂SO₄), se filtra y se concentra mediante un rotavapor. El secado completo a alto vacío da lugar a un sólido ceroso y cristalino tras el enfriamiento (655 g, ~70% de rendimiento). El análisis del producto (después de la derivación) por cromatografía de gases muestra que contiene el 94% de ácido/éster y el 6% de diácido. La ¹³C RMN cuantitativa muestra una relación de isómeros trans/cis de 86:14.

MIX-43: Amida éster/DMAPA C18 (80:20 trans/cis)

La mezcla ácido/éster Mix-69 se convierte en el cloruro/éster de ácido por reacción con un ligero exceso de cloruro de tionilo (SOCl_2) en solución de cloruro de metileno y el producto se aísla por eliminación del disolvente y del exceso de SOCl_2 a presión reducida. El análisis por ^1H RMN del producto aislado muestra la conversión esencialmente cuantitativa en el cloruro/éster de ácido, y el material se utiliza sin ninguna purificación adicional.

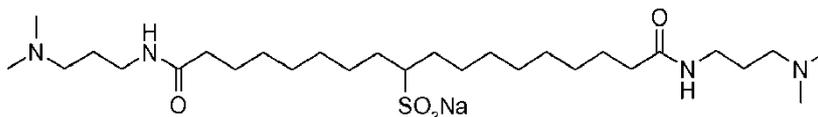
Un recipiente de reacción de 3 l equipado con agitador mecánico, entrada de nitrógeno y termopar se carga con cloruro de metileno (200 ml), DMAPA (172,1 g) y piridina (133,3 g). El cloruro/éster de ácido preparado previamente se añade gota a gota a la solución de DMAPA-piridina agitada. Durante la adición, la temperatura se mantiene a 25-40°C por enfriamiento con un baño de hielo, según sea necesario, y la adición se completa en 1,5 h. Se forma un precipitado y, después de agitar hasta el día siguiente a temperatura ambiente, la mezcla se ha convertido en una suspensión espesa. La mezcla se diluye con cloruro de metileno (500 ml) y se añade agua (500 ml), obteniéndose una solución homogénea transparente. La adición de acetato de etilo no consigue inducir la separación de fases. Sin embargo, la adición de una solución saturada de NaCl provoca la separación lenta de una fase acuosa inferior, que se drena y se desecha. La concentración de la fase orgánica por rotavapor da lugar a un aceite marrón viscoso. El análisis por ^1H RMN muestra piridina libre e indica que la amina terciaria terminal del resto DMAPA está protonada. El material se recoge en acetona y la mezcla se filtra para eliminar una pequeña cantidad de sólido precipitado. El pH de la solución se ajusta a ~8,5 (medido en el material tal como se presenta) con NaOH acuoso al 50%, lo que provoca la formación de un precipitado sólido. La mezcla se vuelve a filtrar y el filtrado transparente se concentra y se seca a alto vacío. Al enfriarse, el material se solidifica. El análisis ^1H RMN es coherente con la estructura objetivo y muestra la presencia de piridina libre. El producto se calienta a 60°C, se agita y se burbujea con nitrógeno sumergido a presión reducida durante 5 h, y luego a 105°C durante 30 min. Tras la extracción, el análisis por ^1H RMN del producto no mostró piridina residual.

MIX-46: Ester DMAPA AO C18 (80:20 trans/cis)



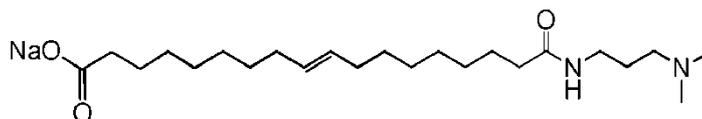
Un matraz de fondo redondo equipado con un termopar y agitador superior se carga con éster-amida Mix-43 (140 g) que se ha fundido a 50°C, agua (240 g) y Hamp-Ex 80 (0,50 g). La mezcla se calienta a 50°C y se añade peróxido de hidrógeno (33,82 g de solución acuosa al 35%) gota a gota. Durante la adición, la mezcla experimenta exotermia y la temperatura se mantiene por debajo de 75°C. La mezcla se mantiene a 70°C durante 4 h. Se añade una solución de peróxido de hidrógeno adicional (1,0 g) y la mezcla se agita a 70°C durante 2 h adicionales. El producto da resultados satisfactorios de espectro de ^1H RMN, amina libre y peróxido residual. El pH se aumenta de 6,8 a > 8 mediante la adición de NaOH acuoso al 50% (3 g). El análisis indica: humedad: 64,2%; amina terciaria libre: 0,15%; óxido de amina: 27,5%; peróxido residual: 0,36%.

C18-68: Sulfonato de amida diDMAPA C18 (100% trans)



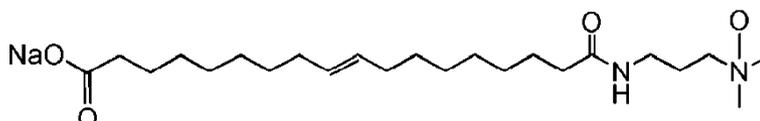
Se añade amidoamina DiDMAPA C18-26 (82,9 g) a alcohol isopropílico (IPA, 500 g) y la mezcla se calienta a 60°C y se agita, obteniéndose una solución homogénea. Se disuelve sulfito de sodio (9,3 g) en agua (250 g) y la solución se añade a la solución de amidoamina. Se ajusta el pH de 9,2 a 6,5 con SO_2 gaseoso y se añade t-butilperoxibenzoato (TBB, 0,90 ml). La mezcla se agita a 75°C y se añade más IPA (50 g) para ayudar a la solubilidad. Con el tiempo, la mezcla se espesa y se añaden más IPA (50 g) y agua (50 g). La mezcla se agita hasta el día siguiente. Se añaden agua (75 g) y más TBB (0,25 ml) a la mezcla turbia. El análisis por ^1H RMN tras varias horas indica una conversión del 50%. La mezcla se agita hasta el día siguiente y el análisis posterior indica una conversión del 59%. Se introduce un burbujeo lento de O_2 para arrastrar el IPA y se eleva la temperatura a 80°C. Después de aproximadamente 6 h, se detiene el calentamiento y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante el fin de semana. El análisis muestra una conversión del 97%. El IPA residual se elimina para obtener el sulfonato, C18-68. Humedad: 62,6%; sulfato inorgánico: 7,28%.

MIX-70: Amida carboxilato de Na/DMAPA C18 (80:20 trans/cis)



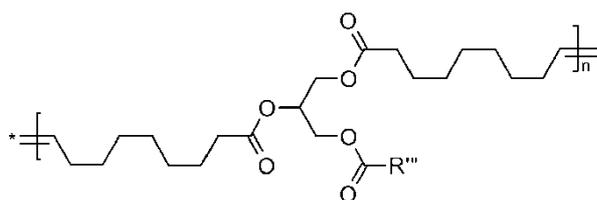
- 5 Se cargan la amida de éster de metilo/DMAPA Mix-43 (276,8 g) y metanol (500 ml) en un matraz equipado con termopar, agitador mecánico y condensador de reflujo. La mezcla se agita y se calienta a 70°C. Durante el calentamiento empieza la adición gota a gota de NaOH (solución acuosa al 50%, 64,4 g), provocando que la mezcla se espese hasta adoptar una consistencia pastosa. Cuando se alcanzan los 70°C y la adición se ha completado, la mezcla se ha convertido en una suspensión pastosa. La mezcla se calienta a reflujo en atmósfera de nitrógeno y se mantiene durante 3 h. Se extrae una pequeña alícuota, los compuestos volátiles se eliminan a presión reducida y el sólido resultante se analiza por ¹H RMN, lo que revela que el éster metílico de partida se ha consumido completamente. La mezcla se enfría, se concentra en un rotavapor y se seca a alto vacío hasta el día siguiente. El análisis por ¹H RMN muestra MeOH residual, de modo que el producto se recoge en agua (900 g) y se somete a evaporación rotatoria hasta que el análisis por ¹H RMN indica que no queda MeOH. El espectro de RMN es coherente con la estructura objetivo. El análisis indica: pH (producto tal cual): 12,8; índice de amina: 72,3 meq/g; humedad: 72,6%.

MIX-73: Carboxilato DMAPA AO C18 (80:20 trans/cis)



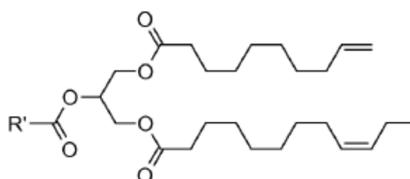
- 20 Se carga una solución acuosa de carboxilato-DMAPA amida Mix-70 (758,2 g de una solución de activos al 24%) en un matraz equipado con agitador mecánico, termopar, condensador de reflujo y entrada de nitrógeno. La mezcla se calienta a 60°C y se añade peróxido de hidrógeno (50,7 g de solución acuosa al 35%) gota a gota. La mezcla se espuma en el condensador, por lo que se suspenden la adición de peróxido y la agitación. La mezcla se transfiere a un matraz de 3 l y se calienta a 60°C. La adición de peróxido se completa, lo que reduce significativamente la intensidad del color. Se añade una solución de peróxido de hidrógeno adicional (11,6 g) y la mezcla se agita durante 30 min, y a continuación se enfría a temperatura ambiente hasta el día siguiente. El análisis por RMN muestra una conversión incompleta. La mezcla se vuelve a calentar a 60°C y se añade más peróxido de hidrógeno en porciones hasta que la conversión es satisfactoria. El análisis del óxido de amina, Mix-73, indica: humedad: 79,4%; peróxido residual: 0,03%.

Triglicérido modificado a partir de aceite de soja ("MTG-0")



- 35 Se siguen en términos generales los procedimientos de los ejemplos 1A y 1E, excepto porque se omite el 1-buteno.

Triglicérido modificado por metátesis cruzada de aceite de soja y 1-buteno ("UTG-0")

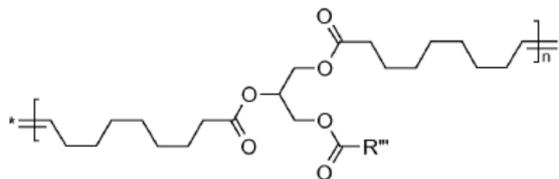


Triglicéridos insaturados

(enriquecidos en C10 y C12, también contienen C16 y C18 saturados)

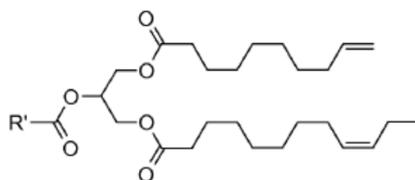
- 45 Se siguen en términos generales los procedimientos de los ejemplos 1A y 1E para producir UTG-0 a partir de aceite de soja y 1-buteno.

Triglicérido modificado a partir de aceite de palma ("PMTG-0")



5 Se sigue el procedimiento utilizado para preparar MTG-0, excepto porque se utiliza aceite de palma en lugar de aceite de soja.

10 Triglicérido modificado por metátesis cruzada de aceite de palma y 1-buteno ("PUTG-0")



Triglicéridos insaturados

15 (enriquecidos en C10 y C12, también contienen C16 y C18 saturados)

Se sigue el procedimiento utilizado para preparar UTG-0, excepto porque se utiliza aceite de palma en lugar de aceite de soja.

20 Derivados de materia prima MTG-0

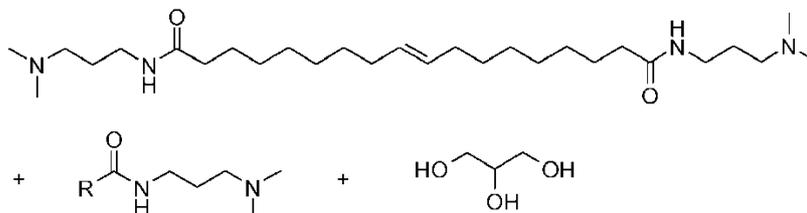
Tabla 3. Resumen de productos de triglicéridos modificados

	Aceite de soja		Aceite de palma	
	MTG-0 autometátesis	UTG-0 metátesis cruzada	PMTG-0 autometátesis	PUTG-0 metátesis cruzada
DMAPA Amida Mix	MTG-5	UTG-5	PMTG-5	PUTG-5
DMAPA AO	MTG-12	UTG-12	PMTG-12	PUTG-12

DMAPA = N,N-dimetil-1,3-propanodiamina.

25 A continuación se indican procedimientos detallados para la preparación de los productos MTG y PUTG a partir de MTG-0 o PUTG-0. Los productos PMTG tienen estructuras análogas a los productos MTG. Los productos UTG tienen estructuras análogas a los productos PUTG.

30 MTG-5: MTG DMAPA Amida Mix

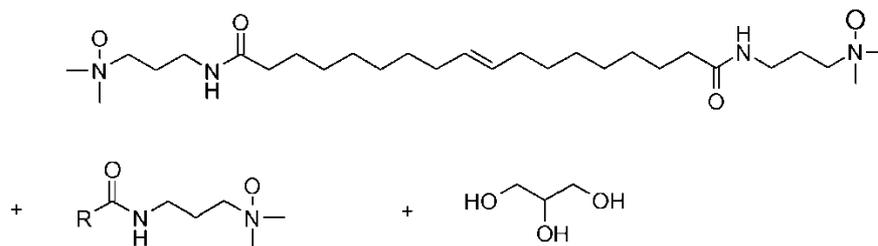


R = C16, C18 sat. + insat.

35 Se carga un matraz de fondo redondo con MTG-0 (180 g, índice de saponificación = 226,5 mg de KOH/g, 0,73 moles), y el contenido se calienta a 50°C. La mezcla se purga con nitrógeno durante 1 h y se añaden dimetilaminopropilamina (DMAPA, 78 g, 0,76 mol) y NaBH₄ (0,1 g). La mezcla se calienta a 160°C durante 18 h. El exceso de amina se elimina por destilación de corto recorrido (135°C, 30 mmHg) y el producto se enfría a temperatura ambiente para obtener la mezcla de amidoamina MTG-5. Índice de amina: 172,9 mg KOH/g (eq en peso: 324,45 g/mol). DMAPA libre: 1,80%; índice de yodo: 71,9 g I₂/100 g de muestra.

40

MTG-12: MTG DMAPA AO



5

R = C16, C18 sat. + insat.

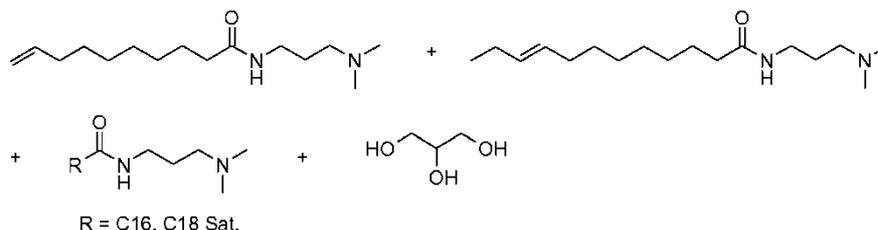
Se cargan MTG-5 fundido (145,5 g, 0,42 mol) y agua desionizada (303,7 g) en un matraz de reacción equipado con condensador de reflujo, embudo de adición, termopar, agitador mecánico y entrada de nitrógeno. El contenido del reactor se calienta a 40°C con agitación. Se añade hielo seco en pequeños trozos, obteniéndose una solución homogénea. A continuación, se añade H₂O₂ al 35% (43,4 g, 0,47 mol) durante 15 min y la temperatura de reacción aumenta hasta 69°C. La solución, inicialmente viscosa, se vuelve cada vez más fluida a medida que se añade peróxido. Una vez completada la adición de peróxido, la mezcla se enfría a 65°C y se mantiene en agitación durante 4 h. Peróxido libre: < 2 mg/l. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se deja con burbujeo de nitrógeno hasta el día siguiente. La mezcla de productos no presenta un nivel detectable de peróxido. Se añade una solución adicional de H₂O₂ al 35% (2,15 g) y la mezcla se calienta a 65°C durante 4 h. Tras enfriar, el análisis del producto MTG-12 indica: pH (solución acuosa 10%): 7,44; agua: 69,5%; amina libre: 1,52%; activos de óxido de amina: 29,1%; peróxido de hidrógeno: 0,01%.

10

15

20

PUTG-5: Mezcla de amida PUTG DMAPA



R = C16, C18 Sat.

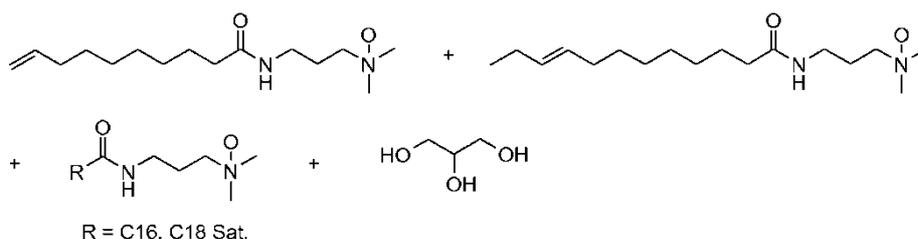
25

Se carga PUTG-0 fundido (750 g, índice de saponificación: 227,6 mg KOH/g, 3,04 mol) en un recipiente de reacción equipado con condensador de reflujo, termopar, salida de nitrógeno/vacío y agitador mecánico. La mezcla se agita a 60°C en atmósfera de nitrógeno. Se añade borohidruro de sodio (0,4 g) y la mezcla se agita durante 0,5 h. La mezcla se desgasifica a vacío total (0,5 h). Se libera el vacío con nitrógeno y a continuación se añade dimetilaminopropilamina (DMAPA, 325 g, 3,18 mol). La temperatura se aumenta hasta que se produce un reflujo suave de DMAPA (~150°C). La mezcla se mantiene a 150°C hasta que el reflujo se vuelve más lento. A continuación, la temperatura se eleva a 160°C. La agitación continúa durante 4 h a 160°C y a continuación la mezcla se agita hasta el día siguiente a 150°C. La mezcla se enfría a 100°C y el exceso de DMAPA se elimina con un vacío suave y una trampa de hielo seco. El vacío se aumenta lentamente hasta alcanzar el vacío total. La extracción prosigue durante 1 h. El producto ceroso, PUTG-5, se valora con HCl. Índice de acidez: 160,6 meq/g; eq en peso: 349,4 g/mol. Índice de amina: 160,56 mg KOH/g; % de DMAPA libre: 0,08%. ¹H RMN (CDCl₃), δ: 5,8 (CH₂=CH-); 5,4 (-CH=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 3,2 (-C(O)-NHCH₂-); 2,15 (-N(CH₃)₂)

30

35

PUTG-12: PUTG DMAPA AO



R = C16, C18 Sat.

40

Se carga PUTG-5 fundido (191,2 g; 0,55 mol) en un recipiente de reacción y se añaden agua (325 g) y Hamp-Ex 80 (0,5 g). La mezcla se agita mecánicamente, se calienta a 50°C y el espacio de cabeza se purga con nitrógeno durante 0,5 h. Se añaden diversos trozos de hielo seco y la mezcla se agita durante 15 min. A continuación se

añade una solución de peróxido de hidrógeno (54,3 g de solución al 35%, 0,56 mol) gota a gota. La exotermia resultante se inicia rápidamente y se deja que caliente la mezcla hasta 70°C. Una vez completada la adición de H₂O₂, la mezcla se mantiene a 70°C durante 4 h y se enfría a temperatura ambiente hasta el día siguiente. La mezcla se vuelve a calentar a 40°C y la reacción se juzga completa a partir de una prueba de peróxido residual. El espectro de ¹H RMN del material seco es coherente con la estructura objetivo. A continuación se analiza el producto líquido, PUTG-12, lo que arroja los siguientes resultados: pH (solución acuosa 10%): 7,72; activos de óxido de amina: 35,6%; amina libre: 1,09%; peróxido: 0,12%.

Glifosatos agrícolas: estabilidad de la formulación

Preparación de la muestra:

Se prepara una formulación equivalente de ácido (a.e.) al 44,0% cargando en primer lugar ácido glifosato (486,2 g, 90,5% a.e., producto de Monsanto) en un recipiente de reacción de 1 l enfriado con hielo y equipado con un mezclador y una sonda de temperatura. Se añade agua desionizada (337,2 g) con agitación para generar una suspensión de ácido glifosato. Se añaden lentamente gránulos de hidróxido de potasio (176,6 g, 86,6% de KOH, Fisher), de modo que la temperatura de la solución no supere los 50°C. A continuación, la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente y se mezcla hasta obtener un concentrado de glifosato transparente de 44% a.e.

Prueba de estabilidad:

Se añade un tensioactivo de ensayo (5,0 g) a 45,0 g del concentrado de glifosato anterior (44% a.e.) para obtener un concentrado de formulación de glifosato ~39,6% a.e. (~540 g/l a.e. sal de K). Este concentrado se mezcla hasta obtener una solución transparente. Si no se obtiene una solución transparente, se añade una alícuota de óxido de lauril dimetil amina (LDMAO, ~50-60% de activos, producto de Stepan) al tensioactivo para obtener una mezcla de tensioactivo:LDMAO con una relación de 90:10. A continuación, se evalúa su estabilidad como anteriormente. Si no pasa la prueba, se prosigue el procedimiento de adición de LDMAO al tensioactivo hasta encontrar una relación que dé una formulación de glifosato estable. Si no se puede obtener una formulación estable, el tensioactivo se considera incompatible con glifosato. Si se obtiene una solución homogénea y transparente, la muestra se divide en dos y las dos partes se colocan en un horno a 54°C y en un congelador a -10°C durante dos semanas. Si no se produce turbidez ni separación, la formulación se considera estable a esa temperatura.

El tensioactivo de control es un esterquat DMEA C₁₂-C₁₄. El mismo se prepara haciendo reaccionar una mezcla de ácido láurico (C₁₂) y ácido mirístico (C₁₄) con N,N-dimetiletanolamina (DMEA) a 140°C durante 5 h y calentando a continuación a 175°C para completar la reacción. La cuaternización con cloruro de metilo en propilenglicol a 80°C a 276 kPa (40 psig) del modo habitual proporciona el esterquat deseado. El tensioactivo de control da lugar a una formulación transparente a temperatura ambiente, pero la formulación se separa a -10°C. Es necesaria la adición de óxido de amina en una relación comprendida entre 9:1 y 1:1 (tensioactivo de control con respecto a óxido de amina) para obtener una estabilidad deseable con el control.

Tal como se muestra en la tabla 4, ocho muestras proporcionaron un rendimiento superior y siete tuvieron un rendimiento igual al de compuestos similares en las pruebas de estabilidad.

Tabla 4. Estabilidad de la formulación de glifosato: 540 g.a.e./l sales de K

Muestra	AO añadido	Estable a:			Comentarios	Calificación
		Temp. ambiente	-10°C	54°C		
C10-17	N	S	S	S	viscosidad baja a -10°C	superior
C10-20	N	S	S	S		superior
C12-20	N	S	S	S	viscosidad baja a -10°C	superior
C18-26	N	S	S	S	buenos resultados para muestra al 5%	superior
Mix-29	N	S	S	S		superior
MTG-5	N	S	S	S		superior
PMTG-5	N	S	S	S		superior
UTG-12	N	S	S	S		superior
C10-39	N	S	S	S	comparable a óxido de decilamina	bueno
C12-17	S	S	S	S	muestra al 5%; + AO para baja viscosidad	bueno
C12-28	N	S	S	S		bueno
C16-9	S	S	S	S	muestra al 5%; + AO para baja viscosidad	bueno
Mix-26	S	S	S	S		bueno
C18-29	N	S	S	S		bueno

Muestra	AO añadido	Estable a:			Comentarios	Calificación
		Temp. ambiente	-10°C	54°C		
PMTG-12	N	S	S	S	muestra al 5%; + agua para baja viscosidad	buena

Evaluación de formulación herbicida soluble en agua

- 5 Se evalúan tensioactivos candidatos para aplicaciones de herbicidas solubles en agua como sustitutos para la parte de tensioactivos aniónicos, no iónicos o mezcla aniónicos/no iónicos, y se comparan con un patrón de adyuvante industrial conocido por su utilización en el paraquat, una formulación de concentrado herbicida soluble en agua. Se lleva a cabo una prueba de dilución estándar en la que los concentrados se diluyen en agua para determinar si la solubilidad es completa.
- 10 Control: Se añade paraquat (9,13 g de material activo al 43,8%) a un recipiente de vidrio de 20 ml. Se añade un adyuvante de paraquat industrial conocido (2,8 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 s. Se añade agua desionizada (8,07 g) y se reanuda el mezclado durante 30 s. Se añaden 342 ppm estándar de agua (47,5 ml) a una probeta Nessler de 50 ml, que se tapa y se equilibra en un baño de agua a 30°C. Una vez equilibrada el agua de ensayo, se añade el paraquat formulado (2,5 ml) con una pipeta en la probeta. La probeta se tapa y se invierte diez veces. La solubilidad se registra como completa o incompleta. Las probetas se dejan reposar y se registran la cantidad (en ml) y el tipo de separación tras 30 min, 1 h, 2 h y 24 h. Los resultados de las pruebas de solubilidad se indican en la siguiente tabla 5.
- 15
- 20 Muestra de ensayo aniónica: Se añade paraquat (4,57 g de material activo al 43,8%) a un recipiente de vidrio de 20 ml. Se añaden de ocho a diez moles de un tensioactivo de etoxilato de alquil fenol (0,7 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 s. Se añade muestra de ensayo (0,7 g) y se reanuda el mezclado durante 30 s. Se añade agua desionizada (4,03 g) y se reanuda el mezclado durante 30 s. Se añade una muestra de 2,5 ml del paraquat formulado a 47,5 ml de agua de dureza 342 ppm y la prueba continúa tal como se ha descrito anteriormente para la muestra de control.
- 25
- Muestra de ensayo no iónica: Se añade paraquat (4,57 g de material activo al 43,8%) a un recipiente de vidrio de 20 ml. Se añade muestra de ensayo (0,7 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 s. Se añade alquilbencenosulfonato de sodio lineal ("NaLAS", 0,7 g) y se reanuda el mezclado durante 30 s. Se añade agua desionizada (4,03 g) y se reanuda el mezclado durante 30 s. Se añade una muestra de 2,5 ml del paraquat formulado a 47,5 ml de agua de dureza 342 ppm y la prueba continúa tal como se ha descrito anteriormente para la muestra de control.
- 30
- Muestra de ensayo de adyuvante (aniónico/no iónico): Se añade paraquat (4,57 g de material activo al 43,8%) a un recipiente de vidrio de 20 ml. Se añade muestra de ensayo (1,4 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 s. Se añade agua desionizada (4,03 g) y se reanuda el mezclado durante 30 s. Se añade una muestra de 2,5 ml del paraquat formulado a 47,5 ml de agua de dureza 342 ppm y la prueba continúa tal como se ha descrito anteriormente para la muestra de control.
- 35
- 40 Criterios de solubilidad de la emulsión: Las muestras de ensayo deben ser tan o más buenas que el control, sin separación después de una hora. Quince muestras de ensayo son tan o más buenas que el control en la prueba de estabilidad de la emulsión. Los resultados se indican en la tabla 5.

Tabla 5: Formulación herbicida soluble en agua

Muestra de ensayo	Estabilidad de la emulsión, ml de separación									Calificación
	Aniónica			No iónica			Adyuvante			
	sol.	1 h	24 h	sol.	1 h	24 h	sol.	1 h	24 h	
C10-20	S	0	0	D	1	1	S	0	0	buena
C10-21	S	0	0	D	0,25	0,5	S	0	0	buena
C10-39	S	0	0	I	Floc	Floc	S	0	0	buena
C12-20	S	0	0	D	0	Tr	S	0	0	buena
C12-21	S	0	0	--	--	--	S	0	0	buena
C12-28	S	0	0	I	Floc	Floc	S	0	0	buena
C16-12	S	0	0	D	0,4	0,5	S	0	0	buena
Mix-26	S	0	0	I	--	--	I	--	--	buena
Mix-29	S	0	0	D	0	Tr	S	0	0	buena
C18-30	S	0	0	D	Tr	Tr	S	0	0	buena
Mix-38	S	0	0	D	0	0,25	S	0	0	buena
C18-68	S	0	0	D	Tr	Tr	S	0	0	buena
MTG-12	S	0	0	S	0	0	S	0	0	buena
PMTG-12	S	0	0	D	0	0	S	0	0	buena

Estabilidad de la emulsión, ml de separación										
Muestra de ensayo	Aniónica			No iónica			Adyuvante			Calificación
	sol.	1 h	24 h	sol.	1 h	24 h	sol.	1 h	24 h	
UTG-12	S	0	0	D	0	Tr	S	0	0	buena
D = dispersable; S = soluble; I = insoluble; Tr = trazas; Floc = se observa floculación										
Resultados del control: Solubilidad: D; 1 h: 0 ml; 24 h: Tr.										

Análisis de disolvente agroquímico: Solubilidad activa

5 La potencia solubilizadora de los posibles disolventes agroquímicos se evalúa identificando el nivel de solubilidad de cuatro plaguicidas patrón en el disolvente en porcentaje en peso: ácido 2,4-D, imidacloprid, trifluralin y tebuconazol. La prueba se lleva a cabo utilizando un recipiente de 4 ml con un agitador magnético y una muestra de disolvente de entre 2 g y 2,2 g pesada con precisión. El material activo también se pesa con precisión antes de la adición. Las cantidades iniciales de material activo son aproximadamente: 2,4-D: 0,3 g; imidacloprid: 0,02 g; trifluralin: 0,5 g; tebuconazol: 0,3 g. Se combinan el disolvente y el ingrediente activo del plaguicida, se mezclan durante 1 h a temperatura ambiente y a continuación se evalúa la presencia de material activo sin disolver. Se añade material activo adicional en incrementos apropiadamente pequeños hasta que ya no se disuelve por completo. A 10 continuación, esta mezcla se agita durante 24 h a temperatura ambiente y, si el ingrediente activo se ha disuelto completamente, se añade ingrediente activo adicional y la mezcla se agita otras 24 h a temperatura ambiente. Se registra el porcentaje de solubilidad y se compara el rendimiento con el de un disolvente agrícola patrón.

15 Cuando se sigue el método descrito anteriormente, dos composiciones de aminas, C10-38 y C12-26, se comportan igual de bien que el control aplicable en esta prueba. Véase la tabla 6.

Tabla 6. Prueba de disolvente agrícola

20

Disolvente	Ácido 2,4-D	Imidacloprid	Trifluralin	Tebuconazol
C10-38	56,8	--	--	4,5
C12-26	61,6	< 0,2	51,2	2,5
dimetilamida C ₁₂ -C ₁₄	38,2	1,9	64,0	32,2
N,N-dimetilcapramida	42,7	4,0	67,1	38,0
aurato de metilo	11,2	0,6	58,8	5,9
caprato/caprilato de metilo	14,8	0,6	69,9	10
hidrocarburo aromático	0,6	1,0	78,9	4,2
N-metil-2-pirrolidona	39,5	29,3	78	62,2

Productos agrícolas: emulsionantes aniónicos

25 Las muestras de tensioactivos aniónicos contienen una cantidad relativamente alta de agua (> 20%) y se preparan como concentrados de aceite en agua (EW). Las mismas se ensayan frente a controles que contienen un tensioactivo patrón o un blanco. Se formula una cantidad suficiente para ensayar dos durezas de agua (34 ppm y 1.000 ppm) para cada una de las tres muestras.

30 Preparación de la muestra: Se combina piraflufeno (97,8% de ingrediente activo, 0,30 g) se combina con Stepan® C-25 (caprilato/caprato de metilo, 7,20 g) y N-metil-2-pirrolidona (1,20 g), y la mezcla se agita magnéticamente hasta su disolución. En un recipiente separado, se mezclan Toximul® 8242 (etoxilato de aceite de ricino, POE 40, producto de Stepan, 0,96 g), Ninex® MT-630F (etoxilato de ácido graso, POE 30, Stepan, 0,19 g), Ninex® MT-615 (etoxilato de ácido graso, POE 15, Stepan, 0,17 g), disolvente Aromatic 150 (ExxonMobil, 0,37 g) y la muestra aniónica a evaluar (0,71 g). Si es necesario, la muestra aniónica se funde en un horno a 50-60°C antes de combinarla con los 35 otros tensioactivos. Cuando se ha disuelto el piraflufeno, se añade toda la mezcla de tensioactivos y se agita magnéticamente hasta homogeneidad. Se añade lentamente agua desionizada (0,90 g) con mezclado para evitar la gelificación. Se observan y registran los cambios de turbidez.

40 Muestra de control 1: Se sigue el mismo procedimiento, excepto porque la muestra aniónica se sustituye con Ninate® 60L (alquilbencenosulfonato de calcio, Stepan, 0,71 g).

Muestra de control 2: No se incluye Ninate 60L (o muestra aniónica) y la cantidad de Aromatic 150 se incrementa hasta 1,08 g.

Pruebas de estabilidad de la emulsión

45 La norma ASTM E1116-98 (2008) se modifica del siguiente modo. Se cargan 34 ppm o 1.000 ppm de agua (95 ml) en probetas graduadas de fondo plano de 100 ml. Se utiliza una pipeta Mohr para introducir el concentrado EW en cada probeta. Las probetas se taponan y se invierten diez veces, luego se dejan reposar durante 0,5 h, 1 h y 24 h, a

la vez que se registra la estabilidad en cada punto temporal por el tipo y el % de separación.

La espontaneidad se registra de acuerdo con los siguientes criterios: (1) pobre: nube de emulsión muy fluida con separación mayoritaria de gotitas de aceite; (2) regular: nube de emulsión fluida con separación menor de gotitas de aceite; (3) buena: nube de emulsión fina que alcanza el fondo de la probeta sin separación de ningún tipo; (4) excelente: nube de emulsión gruesa que alcanza el fondo de la probeta sin separación de ningún tipo.

Los resultados se indican en la tabla 7. Las tres muestras indicadas a continuación se califican como "buenas" en conjunto como tensioactivo aniónico.

Tabla 7. Rendimiento como emulsionante aniónico: % de separación

	34 ppm de agua			1.000 ppm de agua		
	Espons.	1 h	24 h	Espons.	1 h	24 h
Control 1	G	< 0,2 C	1,3 C	G	< 0,2 C	1,3 C
Control 2	F	4C	4,4 C	F	4 C	4,4 C
C12-42	F	3 C	3,1 C	F	3 C	3,3 C
C16-11	F	3,1 C	4 C	F	2,8 C	3,6 C
C18-30	F	3,9 C	3,5 C, 0,5 O	F-	3,1 C	3,6 C

"C" indica separación en forma de crema, no un aceite cremoso o un aceite. "Tr" denota la observación de trazas de aceite. "O" indica separación del aceite
 "Espons." = espontaneidad o floración, calificada como E (excelente), G (buena), F (regular), P (pobre).
 Control 1 = aniónico nativo; control 2 = no emulsionante aniónico.

Limpiadores de superficies duras: desengrasantes acuosos

Esta prueba mide la capacidad de un producto de limpieza para eliminar una suciedad grasienta de una baldosa de vinilo blanca. La prueba está automatizada y utiliza un aparato industrial estándar de lavabilidad Gardner Straight Line. Se utilizan una cámara e iluminación controlada para registrar en directo un video del proceso de lavado. La máquina utiliza una esponja humedecida con una cantidad conocida de producto de ensayo. A medida que la máquina pasa la esponja a lo largo de la baldosa sucia, el video registra el resultado, a partir de lo cual puede determinarse un porcentaje de limpieza. Se llevan a cabo un total de 10 pasadas con la formulación de ensayo diluida 1:32 en agua, y la limpieza se calcula para cada una de las pasadas 1-10 a fin de obtener un perfil de la eficacia de limpieza del producto. La muestra de ensayo se utiliza como componente de diferentes formulaciones de control, dependiendo de si es aniónica, anfótera o no iónica.

Muestras de ensayo aniónicas:

Se prepara un limpiador multiuso neutral y que puede diluirse a partir de propilenglicol n-propil éter (4,0 g), butil carbitol (4,0 g), citrato de sodio (4,0 g), alcohol etoxilado Bio-Soft® EC-690 (1,0 g, producto de Stepan), muestra de ensayo (0,29 g con material activo al 100%) y agua desionizada (hasta 100,0 g de solución). La muestra de control para la prueba aniónica sustituye la muestra de ensayo por Stepanol® WA-Extra PCK (laurilsulfato de sodio, Stepan, 1,0 g, material activo 30% nominal).

Muestras de ensayo no iónicas y anfóteras:

Se prepara un limpiador multiuso neutral y que puede diluir a partir de propilenglicol n-propil éter (4,0 g), butil carbitol (4,0 g), citrato de sodio (4,0 g), Stepanol WA-Extra PCK (laurilsulfato de sodio 1,0 g), muestra de ensayo (0,90 g con material activo al 100%) y agua desionizada (hasta 100,0 g de solución). La muestra de control para el ensayo no iónico/anfótero sustituye la muestra de ensayo por Bio-Soft EC-690 (alcohol etoxilado, 1,0 g, material activo 90% nominal).

Composición de la suciedad:

Las baldosas se ensucian con un medio particulado (50 mg) y un medio aceitoso (5 gotas). El medio particulado está compuesto por (en partes en peso) hiperhumus (39), aceite de parafina (1), aceite de motor usado (1,5), cemento Portland (17,7), sílice 1 (8), negro molacca (1,5), óxido de hierro (0,3), arcilla Bandy Black (18), ácido esteárico (2) y ácido oleico (2). El medio aceitoso está compuesto por queroseno (12), disolvente de Stoddard (12), aceite de parafina (1), aceite de motor SAE-10 (1), manteca vegetal Crisco®, producto de J.M. Smucker Co. (1), aceite de oliva (3), ácido linoleico (3) y escualeno (3).

Cinco muestras aniónicas (sulfonato) y tres anfóteras (amidoamina, óxido de amina) se comportan igual que el

control en este ensayo (véase las tablas 8 y 9).

Tabla 8. Ciclos de control para el ensayo de lavabilidad Gardner Straight Line

	% medio de limpieza tras 2, 4, 6, 8 o 10 pasadas				
	2	4	6	8	10
Control 3	54,6	61,4	64,3	68,4	72,2
Control 4	52,5	58,2	59,5	60,9	63,3
Control 6	51,2	57,6	62,7	62,6	66,0
Control 11	53,0	61,0	63,6	64,6	66,2
Control 17	54,7	63,7	64,6	66,1	69,6

5

Tabla 9. Lavabilidad Gardner Straight-Line

Muestras de ensayo no iónicas/anfóteras:								
Muestra	Con. #	Clase de compuesto	% medio de limpieza					Calificación
			2	4	6	8	10	
C10-39	6	óxido de amina:	47,4	56,8	60,4	59,8	61,9	igual
C16-9	11	amida DMAPA	48,0	53,9	60,1	62,2	64,7	igual
UTG-12	4	óxido de amina DMAPA	43,3	51,2	54,3	55,0	57,4	igual
Muestras de ensayo aniónicas								
C10-21	3	sulfonato DMAPA AO	51,1	56,4	57,4	63,3	65,9	igual
C12-21	11	sulfonato DMAPA AO	58,2	63,9	63,7	64,2	65,3	igual
C12-42	11	sulfonato DMAPA	54,5	60,2	61,5	63,5	65,3	igual
C18-30	17	sulfonato diDMAPA AO	55,3	59,2	64,1	65,9	66,2	igual
C18-68	17	sulfonato diDMAPA	53,9	63,3	66,8	67,6	70,0	igual

Limpiadores de superficies duras: Limpiador de cristales y ventanas con espuma

10

Control: Se combinan Ammonyx® LO (óxido de lauramina, 0,70 g, producto de Stepan, material activo 30% nominal) y Bio-Terge® PAS-8S (2,00 g, caprilisulfonato de sodio, producto de Stepan, material activo 38% nominal) con alcohol isopropílico (2,50 g) y se diluye la mezcla hasta 100 ml con agua desionizada.

15

Formulación de ensayo: Se combinan muestra de ensayo (0,21 g con material activo al 100%) y Bio-Terge PAS-8S (2,00 g) con alcohol isopropílico (2,50 g) y se diluye la mezcla hasta 100 ml con agua desionizada.

20

Procedimiento: Se evalúa la transparencia de la formulación de ensayo; únicamente las formulaciones transparentes se evalúan en la prueba de película baja/veta baja. La prueba mide la capacidad del limpiador de dejar una superficie sin vetas ni películas en un espejo de prueba. La fórmula de ensayo se aplica a un espejo en una cantidad controlada y se limpia con un sustrato estándar a uno y otro lado, dejando que el producto distribuido se seque. Una vez secos, los espejos son inspeccionados y evaluados por un equipo de dos evaluadores. Se asignan las calificaciones "mejor", "igual" o "peor" con respecto al control. La formulación utilizada en este caso se utiliza para evaluar tensioactivos anfóteros y no iónicos. Cinco muestras de ensayo se comportan igual que el control (véase la tabla 10).

25

Tabla 10. Rendimiento global igual al control en ensayo de limpiador de cristales y ventanas con espuma

C12-28		UTG-12
MTG-12		PUTG-12
PMTG-12		

30 Rendimiento de limpieza en agua fría de detergentes compactos para ropa

Este método evalúa el rendimiento global de lavado en agua fría (12,8°C (55°F)) de una fórmula detergente para ropa que comprende una mezcla concentrada de tensioactivos aniónicos y no iónicos, un estructurante, MES C₁₆ y una muestra experimental. Las formulaciones se preparan tal como se describe a continuación. Se evalúa la capacidad para mejorar el rendimiento global de limpieza de la muestra experimental en comparación con la cocamida DEA.

35

Preparación de la mezcla concentrada:

En primer lugar, se combina y se mezcla agua desionizada (90% de la cantidad total necesaria) a 50°C con Bio-Soft® S-101 (ácido dodecylbencenosulfónico, 3,27% en peso, producto de Stepan). Se añade hidróxido de sodio (solución acuosa al 50%) hasta pH 11 (aproximadamente el 24% de la cantidad total del 4% en peso necesario). Se añade ácido cítrico (solución acuosa al 50%, 6,2% en peso), seguido de trietanolamina (3,45% en peso). Se añade lentamente Bio-Soft® EC-690 (laureth-7, 90% de ingredientes activos, 27,8% en peso, producto de Stepan). El pH se ajusta a un intervalo de entre 7,8 y 8,4, con el objetivo del 8,1, con la solución acuosa de hidróxido de sodio restante. Se añade xilenosulfonato de sodio (40% de ingredientes activos, 4,30% en peso), seguido de un conservante y el agua desionizada restante (c.s. hasta el 100% en peso).

Preparación de un detergente ultra para ropa con MES C₁₆ y de la mezcla:

Se carga agua desionizada (c.s. hasta el 100% en peso) a 55-60°C. La mezcla concentrada preparada anteriormente (58,0% en peso) se añade manteniendo la temperatura entre 50°C y 60°C. Se añade lentamente MES C₁₆ (87% de ingredientes activos, 10,34% en peso) y se deja que se disuelva. A continuación, la mezcla se deja enfriar hasta 35°C. A continuación se añade lentamente la muestra experimental o el patrón de cocamida DEA (5,0% en peso) y se prosigue el mezclado hasta que el lote es homogéneo.

Evaluación de limpieza en agua fría:

Se carga detergente para ropa (30 g, véase la parte A) en la máquina lavarropa, seguido de muestras de tejido sucio/manchado que se fijan sobre fundas de almohada. Temperatura de lavado: 12,8°C (55°F). Aclarado: 12,8°C (55°F). Las muestras de tejido se separan de las fundas de almohada, se secan y se planchan. Las muestras se escanean para medir los valores L*, a*, b*, que se utilizan para calcular un índice de eliminación de suciedad (SRI) para cada tipo de muestra. Por último, se calcula el ΔSRI, que es igual al SRI de la muestra experimental menos el SRI de una fórmula detergente para ropa patrón predeterminada (o control). Si |ΔSRI| ≥ 1, las diferencias son perceptibles a simple vista. Si el valor de ΔSRI es mayor o igual a 1, la muestra es superior. Si ΔSRI es menor o igual a -1, la muestra es inferior. Si ΔSRI es mayor que -1 y menor que 1, la muestra se considera igual al patrón.

Se utilizan las siguientes muestras patrón de tejido sucio/manchado: sebo en polvo sobre algodón (DSC); sebo de vacuno (BT); arcilla de caolín y lanolina sobre poliéster (WFK 30C), hierba sobre algodón (GC); arándano sobre algodón (BC); cacao sobre algodón (EMPA 112); y sangre/tinta/leche sobre algodón (EMPA 116). Se utilizan por lo menos tres muestras de cada tipo por lavado. Las muestras se grapán a fundas de almohada para su lavado y se incluyen fundas de almohadas adicionales para completar una carga de seis libras.

Se utiliza el mismo procedimiento para lavar todas las fundas de almohada/muestras, asegurándose de que la temperatura del agua, el tiempo de lavado, el modo de adición, etc., se mantienen constantes para el proceso de lavado con agua fría. Cuando se completa el ciclo, las muestras se retiran de las fundas de almohada, se secan a temperatura moderada sobre unos estantes de rejilla y se presionan brevemente con una plancha seca.

Se utiliza un espectrofotómetro Hunter LabScan® XE para determinar los valores L*, a*, b*, a fin de calcular el SRI para cada tipo de muestra, y se calcula el índice de eliminación de suciedad (SRI) del modo siguiente:

$$SRI = 100 - \sqrt{(L^*_{limpio} - L^*_{lavado})^2 + (a^*_{limpio} - a^*_{lavado})^2 + (b^*_{limpio} - b^*_{lavado})^2}$$

$$\Delta SRI = SRI_{muestra} - SRI_{estandar}$$

Cinco muestras de ensayo tienen un rendimiento igual o mejor que el control en el ensayo de lavado en agua fría (véase la tabla 11).

Tabla 11. Rendimiento en lavado en agua fría

Valores de ΔSRI frente a cocamida DEA en una formulación de sulfonato de éster metílico C ₁₆ (MES)					
muestra de ensayo	valores de ΔSRI				
	C12-17	C16-9	C16-11	C18-29	UTG-12
sebo en polvo sobre algodón (DSC)	-0,8	-0,1	0,4	-0,6	-0,6
sebo de vacuno (BT)	5,4	1,7	1,1	1,9	-0,3
pigmento/lanolina (WFK 30C)	-0,3	0,7	0,5	-0,5	0,2
arándano sobre algodón (BC)	1,4	-0,4	0,3	2,3	-0,2
cacao sobre algodón (EMPA 112)	1,2	1,0	2,0	1,3	0
sangre/tinta/leche sobre algodón (EMPA 116)	0,8	0,7	1,6	-0,4	-0,7

Valores de $ \Delta SRI $ frente a cocamida DEA en una formulación de sulfonato de éster metílico C ₁₆ (MES)					
	valores de ΔSRI				
muestra de ensayo	C12-17	C16-9	C16-11	C18-29	UTG-12
hierba sobre algodón (GC)	0,8	-1,2	-0,6	0,1	-0,5
calificación general	superior	bueno	superior	superior	bueno

Potenciador para detergente para ropa económico

5 Este método evalúa la capacidad potenciadora del lavado de una muestra experimental cuando se utiliza como
 10 aditivo en una formulación de detergente para ropa económica, que contiene ácido dodecibencenosulfónico
 neutralizado, un tensioactivo no iónico, tal como un alcohol etoxilado sintético C₁₂-C₁₅ (7 EO), ácido cítrico,
 monoetanolamina, trietanolamina y un conservante. Se evalúa la capacidad de la muestra experimental para mejorar
 el rendimiento global de lavado para un nivel de sólidos del 1% en relación con Ammonyx® LO (óxido de lauramina,
 potenciador patrón, producto de Stepan). Se carga una fórmula detergente para ropa (46 g) en la máquina lavarropa,
 seguido de muestras de tejido sucio/manchado que se fijan sobre fundas de almohada. Temperatura de lavado:
 32,2°C (90°F). Aclarado: 21,1°C (70°F). Las muestras de tejido se separan de las fundas de almohada, se secan y
 se planchan.

15 El detergente para ropa económico con potenciador se prepara a partir de ácido dodecibencenosulfónico
 neutralizado con hidróxido de sodio (Bio-Soft® S-101, 33,9% de activos, 41,3% en peso), Bio-Soft® N25-7 (etoxilato
 de alcohol graso, producto de Stepan, 5,00% en peso), potenciador (la muestra experimental o Ammonyx LO, que
 tiene un 30% de activos, 3,33% en peso, ácido cítrico (solución acuosa al 50%, 1,00% en peso), monoetanolamina
 (1,00% en peso), trietanolamina (1,00% en peso) y agua desionizada más conservante (resto hasta el 100% en
 peso).

20 La formulación se prepara cargando el 90% de la cantidad total de agua a 50°C y añadiendo a continuación, por
 orden y mezclando, solución de ácido cítrico, monoetanolamina, trietanolamina, ácido sulfónico neutralizado, Bio-
 Soft N25-7 y potenciador. El pH se ajusta a 9,5 con una solución acuosa de NaOH al 25% y se añaden conservante
 y el resto del agua.

25 Se utilizan las siguientes muestras patrón de tejido sucio/manchado: sebo en polvo sobre algodón (DSC); sebo en
 polvo sobre algodón/poliéster (DSCP); sebo de vacuno (BT); arcilla sobre algodón (CC); arcilla sobre
 algodón/poliéster (CCP); hierba sobre algodón (GC); vino tinto sobre algodón (RWC); arándano sobre algodón (BC);
 30 café sobre algodón (COFC); cacao sobre algodón (EMPA 112); sangre/tinta/leche sobre algodón (EMPA 116); y
 maquillaje sobre algodón (EMPA 143). Se utilizan por lo menos tres muestras de cada tipo por lavado. Las muestras
 se grapán a fundas de almohada para su lavado y se incluyen fundas de almohadas adicionales para completar una
 carga de seis libras.

35 Se utiliza el mismo procedimiento para lavar todas las fundas de almohada/muestras, asegurándose de que la
 temperatura del agua, el tiempo de lavado, el modo de adición, etc., se mantienen constantes para el proceso de
 lavado con agua fría. Cuando se completa el ciclo, las muestras se retiran de las fundas de almohada, se secan a
 temperatura moderada sobre unos estantes de rejilla y se presionan brevemente con una plancha seca.

40 Se utiliza un espectrofotómetro Hunter LabScan® XE para determinar los valores L*, a*, b*, a fin de calcular el SRI
 para cada tipo de muestra, y se calcula el índice de eliminación de suciedad (SRI) tal como se ha descrito
 anteriormente.

45 Tal como se observa en la tabla 12, una de las muestras de ensayo (Mix-46) proporciona un rendimiento superior y
 una muestra (Mix-73) proporciona el mismo rendimiento que el control cuando se evalúan como potenciadores para
 detergentes para ropa económicos.

Tabla 12. Rendimiento como potenciador para formulación detergente económica: valores de $|\Delta SRI|$ frente a
 Ammonyx LO (óxido de lauramina)

	DSC	DSCP	BT	CC	CCP	GC	RWC	BC	COFC	112	116	143
Rendimiento superior a la muestra de control:												
Mix-46	0,9	1,4	-0,3	0,7	0,4	1,0	1,6	0,1	-0,4	-0,5	0,7	-0,2
Rendimiento igual a la muestra de control:												
Mix-73	1,0	0,3	-2,9	0,0	1,0	1,0	1,0	0,2	-0,2	0,1	1,2	1,2

50 Cuidado personal: aplicación de limpieza

55 Se utilizan ensayos de viscosidad y pruebas de espuma de agitación mecánica para evaluar el valor probable de un
 determinado tensioactivo como tensioactivo secundario en aplicaciones de limpieza para el cuidado personal.

Se evalúa el rendimiento de todas las muestras experimentales en comparación con un control (cocamida MEA o cocamidopropilbetaína).

5 Se generan curvas de viscosidad mediante la preparación de soluciones acuosas del material de ensayo o el control con un 12% de laurilsulfato de sodio (1) activo (SLES-1) y midiendo a continuación la viscosidad con un viscosímetro Brookfield DV-1+. El contenido de activos del material de ensayo es del 1,5%, si el material es una amidoamina, y del 3%, si el material es un óxido de amidoamina. Se añade cloruro de sodio progresivamente (1-3% en peso) y se registra la viscosidad en función de la concentración creciente de NaCl. Un resultado "bueno" es una curva que muestra una formación de viscosidad comparable a la de la muestra de control. Una calificación de "superior" indica que la muestra genera viscosidad de una forma sustancialmente más rápida que el control.

15 Las propiedades de espumación se evalúan mediante una prueba de espuma por agitación mecánica. Se preparan soluciones acuosas compuestas por SLES-1 con el 12% de activos y el material de prueba o de control (1,5% de contenido de activos si el material es una amidoamina, 3% de contenido de activos si el material es un óxido de amidoamina). A continuación, se preparan soluciones de muestra calculadas para el 0,2% de activos tensioactivos totales a partir de las soluciones acuosas utilizando agua corriente a 25°C. Una porción de 100,0 g de la solución se transfiere cuidadosamente a una probeta graduada de 500 ml. Se añade aceite de ricino (2,0 g). La probeta se tapona y se invierte mecánicamente diez veces, y a continuación se deja reposar durante 15 s. Se registra la altura de la espuma. Al cabo de 5 minutos se vuelve a registrar la altura de la espuma. El experimento se repite sin aceite de ricino. En una serie de experimentos, la base de limpieza contiene SLES-1 en los ciclos tanto experimentales como de control. En una segunda serie de experimentos, la base de limpieza contiene otro tensioactivo aniónico ampliamente utilizado, concretamente, una mezcla de 2-sulfolaurato de sodio y metilo y 2-sulfolaurato disódico, en lugar de SLES-1. Se registra un resultado "bueno" cuando la solución que contiene el material de ensayo da lugar a alturas de espuma que están dentro del intervalo de +/- 25 ml con respecto a los ciclos de control. Los resultados > 25 ml con respecto al control reciben una calificación de "superior"; los resultados < 25 ml con respecto al control reciben una calificación de "inferior".

30 Diez materiales de prueba, identificados en la tabla 13, muestran por lo menos un buen rendimiento global en las pruebas de viscosidad y espuma.

Tabla 13. Cuidado personal - Resultados de las pruebas de viscosidad y espuma con agitación de la aplicación limpiadora

Muestra	Formación de viscosidad	Pruebas de espuma	Muestra	Formación de viscosidad	Pruebas de espuma
C12-17	inferior ¹	bueno ¹	MTG-12	inferior ²	superior ²
C12-20	bueno ²	bueno ²	PMTG-5	bueno ¹	bueno ¹
C16-9	bueno ¹	bueno ¹	PMTG-12	bueno ²	bueno ²
Mix-26	bueno ¹	bueno ¹	UTG-5	bueno ¹	bueno ¹
MTG-5	superior ¹	bueno ¹	PUTG-12	bueno ²	bueno ²

Control = cocamida MEA; ²Control = cocamidopropilbetaína

35 Jabón de manos de cuidado personal/antibacteriano:

Método para determinar el beneficio de la mejora de la espuma

40 El volumen de espuma, que los consumidores asocian a "limpio", es un atributo deseable en un jabón de manos antibacteriano. Dado que los activos antibacterianos catiónicos no son compatibles con los tensioactivos aniónicos (que son los mejores espumantes), lograr un volumen de espuma suficiente utilizando los primeros resulta complicado. El siguiente método identifica tensioactivos que proporcionan un mayor volumen de espuma que la cocamidopropilbetaína (en base activos/activos) en una base de jabón de manos antibacteriano. Formulación: agua desionizada (c.s. hasta el 100% en peso), cocoglucósido (3,0% en peso), óxido de lauramina (3,0% en peso), cloruro de benzalconio (0,1% en peso) y molécula de ensayo o cocamidopropilbetaína (3,0% en peso).

50 Se preparan soluciones combinando los ingredientes en el orden establecido anteriormente, agitando con una barra de agitación o mezclando suavemente con un agitador de cabeza, o manualmente con una espátula. Puede aplicarse calor si la molécula de ensayo es un sólido a temperatura ambiente. El mezclado se mantiene para asegurar una solución homogénea. El pH se ajusta a 6,5 +/- 0,5.

55 Se compara el volumen de espuma de las soluciones de ensayo y de control, con y sin el 2% de aceite de ricino, con una concentración del 0,2% de activos tensioactivos totales (2,22 g de solución hasta 100 ml con agua corriente del lago Michigan, ~150 ppm de dureza de Ca/Mg) mediante el ensayo de inversión de probeta. Se toman mediciones iniciales y retardadas (5 min).

Sistema de calificación: Superior: resultado > 25 ml por encima del control de cocamidopropilbetaína en los sistemas

con aceite y sin aceite. Bueno: resultado dentro de un intervalo de 25 ml por encima o por debajo del control de cocamidopropilbetaína en los sistemas con aceite y sin aceite. Inferior: resultado > 25 ml por debajo del control de cocamidopropilbetaína en los sistemas con aceite y sin aceite.

- 5 En comparación con los controles, los once materiales de ensayo identificados en la tabla 14 muestran un buen rendimiento global en las pruebas de jabón de manos antibacteriano:

Tabla 14. Buen rendimiento en jabón de manos antibacteriano

C12-20	C18-29	UTG-5	MTG-12
C12-21	Mix-29	UTG-12	PMTG-5
C16-11	C18-30	PUTG-5	

10

Productos de yacimiento petrolífero: dispersantes de parafina

Prueba de selección de asfaltenos

15

Durante la estimulación ácida de un pozo de petróleo, se bombea una mezcla de HCl, HF y un inhibidor de la corrosión en el pozo, donde se deja reposar para luego volverse a extraer por bombeo. Durante la transferencia del ácido, en la solución de ácido se desarrollan pequeñas cantidades de cloruro de hierro. Una vez que la mezcla de ácido ha disuelto las incrustaciones y depósitos del orificio del pozo, el petróleo crudo empieza a fluir y se mezcla con la solución de ácido dentro del pozo. El aceite crudo puede solidificarse tras su acidificación, y los asfaltenos se han asociado a este problema. Por ello, habitualmente se añaden dispersantes al ácido para evitar la solidificación.

20

Método de ensayo:

25

Se prepara una solución madre de ácido contaminado con hierro mediante la adición de un 1% de FeCl₃ a una solución de ácido HCl al 15%. Se añade el dispersante de muestra a ensayar (0,2% en peso) a la solución madre de ácido (7,5 ml). Se carga un recipiente de 15 ml con la mezcla de ácido/dispersante y el petróleo crudo (2,5 ml), y el recipiente se agita vigorosamente durante 30 s. Se registra el aspecto inicial. Tras dejar reposar a temperatura ambiente durante 1 h, se vuelve a registrar el aspecto. El recipiente se coloca en un horno (50°C) durante 24 h y se registra su aspecto. El recipiente se deja enfriar a temperatura ambiente y se vuelve a registrar su aspecto. Por último, tras dejar reposar a temperatura ambiente durante 24 h, se vuelve a registrar el aspecto. Se lleva a cabo un ciclo de ensayo con una muestra en blanco que contiene petróleo crudo y solución de ácido, pero sin dispersante. También se lleva a cabo un ciclo con una muestra de control que contiene cloruro de amidoamina de soja trimetilamonio como dispersante. Se somete a un ciclo otra muestra que contiene una mezcla 1:1 del dispersante de prueba y cloruro de amidoamina de soja trimetilamonio.

30

35

Tres muestras presentan un rendimiento igual al control de este ensayo, mientras que MTG-15 muestra un rendimiento superior (tabla 15).

Tabla 15. Buen rendimiento en dispersantes de parafina para campos petrolíferos

C18-26	C18-29	PMTG-5
MTG-5*		
* rendimiento superior		

40

Espumantes para pozos de gas: ensayo dinámico por lotes

45

En este procedimiento, se introducen tensioactivo de ensayo, salmuera y/o condensado en una columna y se agitan con nitrógeno para producir espuma. El % en peso de espuma que se levanta en la columna después de 5 min es una medida del rendimiento de la muestra de ensayo. Los resultados se recogen como una función de la composición de la salmuera, la concentración del tensioactivo y el porcentaje de condensado presente en la solución.

50

Las salmueras se preparan al 12,5% y al 25% de sólidos totales disueltos (TDS). Las salmueras presentan una relación de 80:20 de NaCl a CaCl₂. La densidad de la salmuera al 12,5% de TDS es de 1,087 g/ml, y la densidad de la salmuera al 25% de TDS es de 1,184 g/ml. Las soluciones de salmuera se filtran para eliminar las partículas.

55

Las muestras de tensioactivo se someten a ensayo a 5.000, 2.000, 1.000 y 500 partes por millón de activos en cada una de las soluciones de salmuera mencionadas anteriormente. Una solución de ensayo consta de salmuera, tensioactivo y el condensado, cuando corresponda. La siguiente ecuación indica la cantidad necesaria de tensioactivo según el nivel de activos y la densidad de la salmuera utilizada.

ES 2 619 804 T3

$$\text{Tensioactivo (g)} = \frac{\left[\frac{\text{ppm deseadas}}{1000} \right]}{\text{activos}} \times \frac{\left[\frac{\text{Total solución (g)}}{\text{Densidad de la salmuera (g/mL)}} \right]}{1000}$$

Este cálculo de muestra pone de manifiesto la cantidad necesaria de tensioactivo con un 45% de activos para preparar una solución de 5.000 ppm en salmuera al 12,5% de TDS:

5

$$\frac{\left[\frac{5000 \text{ ppm}}{1000} \right]}{0,45 \text{ activos}} \times \frac{\left[\frac{238,053 \text{ g}}{1,087 \text{ g/mL}} \right]}{1000} = 2,43 \text{ g de tensioactivo en } 238,053 \text{ g de salmuera al } 12,5\% \text{ de TDS}$$

10

La solución de 5.000 ppm se utiliza para preparar una solución de 2.000 ppm, que se diluye para obtener una solución de 1.000 ppm, y así sucesivamente. Cuando se incluye condensado, el nivel de activos deseado para la salmuera debe ser tal que el nivel de activos en la solución total de ensayo se mantenga constante con las cantidades variables de condensado presente. Por ejemplo, al preparar una solución de 5.000 ppm con un 10% de condensado, la solución de salmuera/tensioactivo tendrá en realidad 5.556 ppm, de modo que la solución más condensado tendrá ~5.000 ppm. Al evaluar hasta qué punto un producto maneja bien el condensado, se añade el 10% o el 20% a la solución. Esto se hace para las dos soluciones de salmuera para cada nivel de concentración.

15

20

El condensado utilizado es un hidrocarburo mineral con bajo contenido de sustancias aromáticas, Exxsol® D-40 (d = 0,7636 g/ml), un producto de ExxonMobil. Se añade la cantidad deseada del condensado a la columna tras añadir la solución de salmuera/tensioactivo. Se introduce nitrógeno a través de una frita de vidrio en la parte inferior de la columna y se utiliza un controlador del flujo másico para suministrar 14 pies cúbicos estándar por hora. Se utilizan el software DataStudio (de Pasco) y una balanza para medir la cantidad de espuma recogida. El peso se registra cada segundo a lo largo de un ciclo de 10 minutos. En la tabla 16 se indica el % de líquido arrastrado en forma de espuma tras 5 min para cada solución de salmuera a cada nivel de % de condensado.

25

Tal como se muestra en la tabla 16, cuatro de las muestras de ensayo tienen un rendimiento igual o mejor que el control cuando se evalúan como espumantes potenciales para pozos de gas.

Tabla 16. Rendimiento como espumantes en pozos de gas

% de TDS de la salmuera	% de condensado	Conc., ppm	% de arrastre tras 5 min			
			C10-39	C12-28	PUTG-12	MTG-12
12,5	0	500	0	50	36	27
12,5	10	500	38	63	24	44
12,5	20	500	43	55	13	43
25,0	0	500	52	57	28	17
25,0	10	500	0	55	23	31
25,0	20	500	0	39	7	15
12,5	0	1.000	28	68	63	42
12,5	10	1.000	49	76	62	43
12,5	20	1.000	57	63	51	36
25,0	0	1.000	64	62	40	29
25,0	10	1.000	32	54	46	46
25,0	20	1.000	0	43	27	32
12,5	0	2.000	73	90	70	56
12,5	10	2.000	82	79	69	63
12,5	20	2.000	84	75	61	49
25,0	0	2.000	79	80	62	37
25,0	10	2.000	56	57	57	34
25,0	20	2.000	21	44	39	44
12,5	0	5.000	85	92	80	73
12,5	10	5.000	89	85	69	62
12,5	20	5.000	82	73	60	60
25,0	0	5.000	81	84	67	54
25,0	10	5.000	87	58	52	41
25,0	20	5.000	47	46	41	39

ES 2 619 804 T3

% de TDS de la salmuera	% de condensado	Conc., ppm	% de arrastre tras 5 min			
			C10-39	C12-28	PUTG-12	MTG-12
Calificación			igual	superior	igual	igual

Rendimiento como aditivo para pinturas

Formulaciones:

5 Se carga una suspensión de dióxido de titanio (Dupont Ti-Pure® R746) en un recipiente, seguido de agua desionizada y propilenglicol, y el contenido se mezcla (500 rpm). Se añaden látex (49% de sólidos) y conservante (Acticide® GA, producto de Thor). Se carga lentamente espesante (Acrysol™ SCT-275, producto de Dow, 0,3%) por debajo de la superficie del líquido mediante una jeringa. El pH se ajusta a 9,0 utilizando una solución de hidróxido de amonio. El lote se mezcla durante 30 min y después se deja reposar, por lo menos, durante 2 h. El lote se vuelve a mezclar suavemente y una porción (240 g) del mismo se transfiere a un vaso de precipitados de 400 ml. Se añaden disolvente (amida C₁₈, 0,5% VOC, método EPA, 24,5% en peso basado en sólidos de látex) y derivado (1% de activos basado en sólidos de látex) y se mezclan a 650 rpm. La viscosidad se ajusta a unas unidades KU iniciales de 90 con más espesante. La pintura se recubre y se miden las KU finales tras 24 h. Su valor está comprendido dentro del intervalo 93-100 KU y varía de la medición original en no más de 5 KU.

10 Ejemplo de formulación: TiO₂ (en base a sólidos): 24,35% en peso; agua: 46,39% en peso; propilenglicol: 2,59% en peso; látex (en base a sólidos): 22,76%; hidróxido de amonio: 0,04% en peso; conservante: 0,10% en peso; aditivo de control (disolvente): 1,14% en peso; derivado (56% activos): 0,40% en peso; espesante: 2,23% en peso. PVC: 22,1%. VOC: < 50 g/l. KU final: 98,6.

Resistencia al frote húmedo/ASTM 2486 modificada:

25 Resistencia al frote húmedo obtenida mediante una versión modificada de la norma ASTM-2486-00, método B; modificado para el % de pérdida de peso, se lleva a cabo para cada formulación de pintura. Se aplican pinturas a paneles de plástico Leneta P-121-10N utilizando un aplicador de película húmeda de 254 μm (10 milésimas de pulgada) con una anchura de 13 cm y se secan en condiciones ambientales durante cinco días antes del ensayo. A continuación, se cortan los paneles revestidos en tiras (16,5 cm x 5,7 cm, dos por reducción). Las tiras se pesan antes del ensayo. Se colocan dos muestras a la vez en un medidor de frote de Gardner Company con una separación de aproximadamente 5,08 cm (2 pulgadas) entre las muestras y se fijan con cinta para fijar los paneles a la máquina. Se coloca un espaciador sobre las muestras para mantener el recorrido de frote del cepillo y fijar más las muestras. Se introduce un cepillo (8 cm x 3 cm), preacondicionado en agua a temperatura ambiente, en el soporte. Se aplica el compuesto de frote (10 g, suministrado por Leneta Company como "ASTM-2486 scrub compound") uniformemente en el cepillo. Se coloca agua (5 g) en la separación entre las muestras. Las muestras se someten a 1.200 ciclos de ensayo. Se vuelven a aplicar compuesto adicional de frote (10 g) y agua (5 g) cada 300 ciclos. A continuación, las tiras se enjuagan con agua tibia y se secan durante 24 h. Las tiras se vuelven a pesar y se determina el % de recubrimiento eliminado.

Determinación de brillo - 60°/20° - ASTM D523

40 Se aplican pinturas a paneles de plástico Leneta P-121-10N utilizando un aplicador de película húmeda (13 cm x 254 μm (10 milésimas de pulgada)) y se secan en condiciones ambientales durante 5 días antes del ensayo. El brillo se mide con un medidor de brillo aprobado por ASTM (Gardco).

45 Resultados: Dos de las muestras analizadas tienen un rendimiento igual a los tensioactivos de control, mientras que tres son superiores como aditivo para pinturas (véase la tabla 17).

Tabla 17. Rendimiento como aditivo para pinturas de látex

	brillo 60°	brillo 20°	% de recubrimiento eliminado por frote	Calificación
Control 1	51,2	9,9	1,9	--
C12-17	51,1	10,4	1,6	superior
Control 1	56,5	12,3	1,92	--
Control 2	60,2	14,8	1,81	--
C10-39	67,5	20,1	1,86	igual
C12-28	67,8	21,2	1,91	igual
Control 1	55,7	12,4	2,30	--
Mix-46	68,0	22,1	2,62	superior
Control 1	47,7	8,7	2,12	--

Mix-73	68,3	21,4	2,42	superior
--------	------	------	------	----------

Rendimiento como espumante o aditivo de espuma para aplicaciones de espumantes especializados

5 Las aplicaciones de espumantes especializados incluyen (entre otros) yeso, hormigón y espumas de extinción de incendios. Las siguientes pruebas evalúan la estabilidad de la espuma cuando la muestra se utiliza como espumante primario y también evalúan el rendimiento de la muestra como aditivo cuando se utiliza como estabilizador, potenciador o desestabilizador de espuma.

10 Particularmente para el yeso, para el que los tiempos de preparación son rápidos en las líneas de producción comercial, un aditivo de espuma deseable ayuda a controlar la coalescencia de la burbuja para dar lugar a una burbuja mayor dentro de un plazo establecido. Preferentemente, la desestabilización de la espuma se produce al final del primer minuto en los siguientes ensayos. Estas composiciones se identifican como "buenas" como desestabilizadores de espuma de yeso en la tabla 18, dado que permiten alcanzar este equilibrio de manera efectiva.

15 Dos de las muestras, C12-20 y UTG-12, también muestran un buen rendimiento como espumantes "independientes".

Estabilidad de espuma: método de drenaje

20 Se preparan soluciones de tensioactivo (0,4% en peso de material activo) mezclando el tensioactivo con aguas de diversa dureza (agua dura de 342 ppm o agua con CaSO₄ de 1.000 ppm). La solución de tensioactivo (100 ml) se transfiere cuidadosamente a un recipiente de mezclado de acero inoxidable y a continuación se mezcla a alta velocidad (27.000 rpm) utilizando un mezclador Hamilton Beach durante 10 s. El contenido se vierte rápidamente en una probeta graduada de 100 ml hasta la marca de 100 ml, y se pone en marcha inmediatamente un cronómetro. La cantidad de líquido que sedimenta en la probeta se registra cada 15 s durante 4 min. Una menor cantidad de líquido drenada indica una mayor estabilidad de la espuma.

Estabilidad de espuma: semivida de la espuma

30 Se mezcla una muestra de solución de tensioactivo, preparada tal como se ha descrito anteriormente (100 g), a alta velocidad durante 30 s. La mezcla se vierte rápidamente en una probeta graduada de 1.000 ml y se pone en marcha inmediatamente un cronómetro. Se registra la altura de la espuma inicial. Cuando se observan 50 ml de líquido en la probeta, se registran el tiempo y la altura de la espuma como semivida de la espuma (en segundos) y altura de la espuma en la semivida (en ml), respectivamente.

Tabla 18. Buen rendimiento en aplicaciones de yeso

Espumante independiente	
C12-20	UTG-12
Aditivo de espuma	
C10-20	UTG-12
C12-20	PUTG-12

40 Los ejemplos anteriores se proporcionan a título únicamente ilustrativo. Las siguientes reivindicaciones definen la invención.

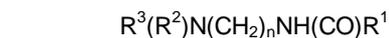
REIVINDICACIONES

1. Amina grasa que presenta la fórmula:



5 en la que R^1 es $-(CH_2)_8-CH=CHR^4$ o $-(CH_2)_8-CH=CH-(CH_2)_8-NR^2R^3$; cada uno de R^2 y R^3 es independientemente alquilo, arilo, alquenilo, oxialquileno o polioxialquileno sustituido o no sustituido; y R^4 es hidrógeno o alquilo C_1-C_7 , en la que si R^1 es $-(CH_2)_8-CH=CHR^4$, en la que R^4 es alquilo C_1-C_7 , o R^1 es $-(CH_2)_8-CH=CH-(CH_2)_8-NR^2R^3$ la amina grasa presenta por lo menos 1% en moles de insaturación *trans*- Δ^9 .

2. Amidoamina grasa que presenta la fórmula:



15 en la que (i) R^1 es $-(CH_2)_7-CH=CHR^4$; cada uno de R^2 y R^3 es independientemente alquilo no sustituido, arilo, alquenilo, oxialquileno, o polioxialquileno sustituido o no sustituido; R^4 es hidrógeno o alquilo C_1-C_7 ; y $n = 2-8$, o (ii) R^1 es $-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-(CO)NH(CH_2)_nN(R^2)R^3$; cada uno de R^2 y R^3 es independientemente alquilo, arilo, alquenilo, oxialquileno, o polioxialquileno sustituido o no sustituido; y $n = 2-8$, en la que si R^1 es $-(CH_2)_7-CH=CHR^4$, en la que R^4 es alquilo C_1-C_7 , o R^1 es $-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-(CO)NH(CH_2)_nN(R^2)R^3$ la amidoamina grasa presenta por lo menos 1% en moles de insaturación *trans*- Δ^9 .

25 3. Derivado sulfonado, sulfitado y/u oxidado de la amina grasa según la reivindicación 1 o la amidoamina grasa según la reivindicación 2.

4. Amina grasa según la reivindicación 1 que presenta por lo menos 50% en moles de insaturación *trans*- Δ^9 si R^1 es $-(CH_2)_8-CH=CHR^4$, en la que R^4 es alquilo C_1-C_7 , o R^1 es $-(CH_2)_8-CH=CH-(CH_2)_8-NR^2R^3$.

30 5. Amidoamina grasa según la reivindicación 2 que presenta por lo menos 50% en moles de insaturación *trans*- Δ^9 si R^1 es $-(CH_2)_7-CH=CHR^4$, en la que R^4 es alquilo C_1-C_7 , o R^1 es $-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-(CO)NH(CH_2)_nN(R^2)R^3$.

6. Amidoamina grasa según la reivindicación 2 en la que (i) R^2 y R^3 son metilo, y n es 3; (ii) R^2 y R^3 son etilo, y n es 3; (iii) R^2 y R^3 son metilo, y n es 2; o (iv) R^2 y R^3 son metilo, y n es 4.

35 7. Formulación de glifosato, composición herbicida soluble en agua, disolvente agrícola o emulsionante aniónico para composiciones agrícolas comprendiendo cada uno la amina grasa según la reivindicación 1, la amidoamina grasa según la reivindicación 2 o el derivado según la reivindicación 3.

40 8. Limpiador de superficies duras, formulación detergente para ropa, o producto de limpieza personal o jabón de manos comprendiendo cada uno la amina grasa según la reivindicación 1, la amidoamina grasa según la reivindicación 2 o el derivado según la reivindicación 3.

45 9. Dispersante de parafina para su utilización en aplicaciones de yacimientos petrolíferos, espumante para pozos de gas para su utilización en aplicaciones de yacimientos petrolíferos, o inhibidor de la corrosión para su utilización en aplicaciones de yacimientos petrolíferos, comprendiendo cada uno la amina grasa según la reivindicación 1, la amidoamina grasa según la reivindicación 2 o el derivado según la reivindicación 3.

50 10. Composición de aditivo para pintura o revestimiento que comprende la amina grasa según la reivindicación 1, la amidoamina grasa según la reivindicación 2 o el derivado según la reivindicación 3.

11. Espumante, aditivo de espuma o dispersante para su utilización en yeso, hormigón o aplicaciones de extinción de incendios que comprenden la amina grasa según la reivindicación 1, la amidoamina grasa según la reivindicación 2 o el derivado según la reivindicación 3.

55 12. Utilización de una composición que comprende la amina grasa según la reivindicación 1, la amidoamina grasa según la reivindicación 2, o el derivado según la reivindicación 3 como tensioactivo, emulsionante, agente de sensación en la piel, formador de película, modificador reológico, biocida, potenciador biocida, disolvente, agente de liberación, acondicionador, producto de cuidado personal, producto doméstico, limpiador industrial o institucional, como agente humectante o dispersante, como ingrediente inerte en pesticidas, como adyuvante para el suministro de pesticidas para la protección de cultivos, aplicaciones domésticas y de jardín y profesionales, en aplicaciones de yacimientos petrolíferos, como moderador de espuma o dispersante para la fabricación de yeso, tableros de cemento, aditivos para hormigón y espumas de extinción de incendios, como coalescente para pinturas y revestimientos, o como adhesivos a base de poliuretano.

60