

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 543**

51 Int. Cl.:

C07C 69/533	(2006.01) A01N 25/02	(2006.01)
C07C 69/593	(2006.01) A01N 25/30	(2006.01)
C07C 209/12	(2006.01) A01N 25/04	(2006.01)
C07C 211/21	(2006.01) A01N 33/12	(2006.01)
C07C 219/08	(2006.01) A01N 37/18	(2006.01)
C07C 231/12	(2006.01) A01N 37/44	(2006.01)
C07C 237/16	(2006.01) A01N 41/04	(2006.01)
B01F 17/00	(2006.01) A61K 8/42	(2006.01)
C11D 1/28	(2006.01) A61K 8/44	(2006.01)
C11D 1/74	(2006.01) A61K 8/46	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2011 PCT/US2011/057597**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2012 WO12061094**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2011 E 11838499 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2632256**

54 Título: **Amidas grasas y derivados de una metátesis de aceite natural**

30 Prioridad:

25.10.2010 US 406556 P
25.10.2010 US 406570 P
25.10.2010 US 406547 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.07.2017

73 Titular/es:

STEPAN COMPANY (100.0%)
22 West Frontage Road
Northfield, Illinois 60093, US

72 Inventor/es:

ALLEN, DAVE R.; '5 @CBGČZA5 F7 CG/
BERNHARDT, RANDAL J.;
BROWN, AARON; '61 7 <9 ? Ž ? 9 @CW
GANGULY-MINK, SANGEETA;
HOLLAND, BRIAN; '@ 96 ? 9 Ž; 5 FM
LUKA, RENEE; 'A5 @7 Ž5 B8 F9K '8 'Y
MASTERS, RONALD A.;
MURPHY, DENNIS S.;
SHAPIRO, IRENE; 'G? 9 @HCBŽD5 HH#
SOOK, BRIAN; 'H9 FFMĚA - 7 <5 9 @F 'Y
WALLACE, GREGORY;
WHITLOCK, LAURA LEE;
WIESTER, MICHAEL;
.....**K C @ 9 ŽD5 HF - 7 ? ŽG <5 B9 'm**
.....**HH9 JG? MĚ @B5 'm**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 623 543 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

Amidas grasas y derivados de una metátesis de aceite natural.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a composiciones de amidas grasas y derivados que se originan a partir de recursos renovables, en particular aceites naturales y sus productos de metátesis.

10 **Antecedentes de la invención**

Las amidas grasas son productos de reacción de ácidos o ésteres grasos (incluidos aceites y glicéridos) y una amina. La amina puede ser amoniaco o una amina primaria o secundaria (por ejemplo, dimetilamina, etanolamina, isopropanolamina o dietanolamina). Otra clase importante de productos de amidas grasas son imidazolininas producidas mediante la reacción de ácido o éster graso con dietilentriamina (DETA), (2-aminoetil)etanolamina (AEEA) o similares. Las imidazolininas son particularmente interesantes debido a que pueden cuaternizarse para mejorar su solubilidad en agua y ampliar su aplicabilidad. Las amidas grasas, incluidas imidazolininas y sus cationes de amonio cuaternario, tienen utilidad en un amplio rango de aplicaciones de uso final, incluidos ablandamiento de tejidos (véase la patente US N° 7.304.026 y la publicación de solicitud de patente US N° 2007/0054835), cuidado del cabello (patentes US N° 3.642.977y 6.306.805 y publicación de solicitud de patente US N° 2006/0128601), detergentes (patentes US N° 3.696.043, 3.759.847 y 6.057.283), jabones (patente US N° 4.668.422), coadyuvantes agrícolas (patente US N° 5.622.911 y publicación de solicitud de patente US N° 2011/0124505) y monómeros funcionalizados (publicación de solicitud de patente US N° 2009/0143527).

Los ácidos o ésteres grasos utilizados para producir amidas grasas se producen habitualmente mediante hidrólisis o transesterificación de triglicéridos, que son normalmente grasas animales o vegetales. En consecuencia, la porción grasa del ácido o del éster tendrá normalmente 6-22 carbonos con una mezcla de cadenas saturadas e internamente insaturadas. En función de la fuente, el ácido o éster graso tienen a menudo una preponderancia del componente C₁₆ a C₂₂. Por ejemplo, la metanólisis de aceite de soja proporciona los ésteres metílicos saturados de ácidos palmítico (C₁₆) y esteárico (C₁₈) y los ésteres metílicos insaturados de ácidos oleico (C₁₈, monoinsaturado), linoleico (C₁₈, diinsaturado) y α -linolénico (C₁₈, triinsaturado). La insaturación en estos ácidos tiene una configuración exclusivamente o predominantemente *cis*.

Mejoras recientes en catalizadores de metátesis (véase J.C. Mol, Green Chem. 4 (2002) 5) proporcionan la oportunidad de generar materias primas monoinsaturadas de longitud de cadena reducida, que son valiosas para producir detergentes y tensioactivos, a partir de aceites naturales ricos en C₁₆ a C₂₂ tales como aceite de soja o aceite de palma. El aceite de soja y el aceite de palma pueden ser más económicos que, por ejemplo, el aceite de coco, que es una material de partida tradicional para fabricar detergentes. Como explica el Profesor Mol, la metátesis se basa en la conversión de olefinas en productos nuevos mediante la ruptura y la reformación de enlaces dobles carbono-carbono mediadas por complejos de carbeno de 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 metilo, consistiendo ambos productos predominantemente en el isómero *trans*. La metátesis isomeriza eficazmente el enlace doble *cis* del oleato de metilo proporcionando una mezcla en equilibrio de isómeros *cis* y *trans* tanto en el material de partida "sin convertir" 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 producir de otra forma. Por ejemplo, la metátesis cruzada de oleato de metilo y 3-hexeno proporciona 3-dodeceno y 9-dodecenoato de metilo (véase también la patente US N° 4.545.941). Las olefinas terminales son objetivos de síntesis particularmente deseables y Elevance Renewable Sciences, Inc. ha descrito recientemente una forma mejorada para prepararlas mediante metátesis cruzada de una olefina interna y una α -olefina en presencia de un catalizador de ruteno-alquilideno (véase la publicación de solicitud de patente US N° 2010/0145086). Se ha descrito una diversidad de reacciones de metátesis cruzada que involucran una α -olefina y un éster graso insaturado (como la fuente interna de la olefina). Así, por ejemplo, la reacción de aceite de soja con propileno seguida por hidrólisis proporciona, entre otras cosas, 1-deceno, 2-undeceno, ácido 9-decenoico y ácido 9-undecenoico. A pesar de la disponibilidad (a partir de la metátesis cruzada de aceites naturales y olefinas) de ésteres grasos insaturados que tienen una longitud de cadena reducida y/o una configuración predominantemente *trans* de la insaturación, las amidas grasas, y sus derivados, producidas a partir de estas materias primas parecen ser desconocidas. Además, las amidas grasas y sus derivados no se han producido a partir de diésteres insaturados C₁₈ que pueden producirse fácilmente mediante autometátesis de un aceite natural.

En suma, las fuentes tradicionales de ácidos y ésteres grasos utilizados para producir amidas grasas y sus derivados tienen, en general, isómeros predominantemente (o exclusivamente) *cis* y carecen de porciones grasas insaturadas de cadena relativamente corta (por ejemplo, C₁₀ o C₁₂). La química de metátesis proporciona una

oportunidad para generar precursores que tienen cadenas más cortas e isómeros en su mayor parte *trans*, que podrían proporcionar un rendimiento mejorado cuando los precursores se convierten en composiciones de la industria transformadora (por ejemplo, en tensioactivos). Nuevas amidas grasas difuncionales C₁₈ y derivados están también potencialmente disponibles a partir de la autometátesis de aceite, o ácido o éster insaturado C₁₀. Además, de una diversidad ampliada de precursores, la insaturación presente en los precursores permite una funcionalización posterior, por ejemplo por sulfonación o sulfitación.

Sumario de la invención

En un aspecto, la invención se refiere a composiciones de amidas grasas. Las amidas comprenden un producto de reacción de un ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ producido a partir de metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster, con amoniaco o una amina primaria o secundaria. La invención incluye derivados producidos mediante una o más de las operaciones siguientes: reducción, cuaternización, sulfonación, alcoxilación, sulfatación y sulfitación de la amida grasa. En aspectos particulares el reactante amina es dietilentriamina o (2-aminoetil)-etanolamina, que proporcionan amidas o ésteres de imidazolina, respectivamente. En un aspecto, el derivado éster del ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ o ácido octadeceno-1,18-dioico es un éster de alquilo inferior. En otros aspectos, el derivado éster es un triglicérido modificado producido mediante autometátesis de un aceite natural o un triglicérido insaturado producido mediante metátesis cruzada de un aceite natural con una olefina. Las amidas grasas y sus derivados son valiosos para una amplia diversidad de usos finales, incluidos productos de limpieza, tratamiento de tejidos, acondicionamiento del cabello, cuidado personal (productos líquidos de limpieza, barras acondicionadoras, productos de cuidado bucal), composiciones antimicrobianas, usos agrícolas y aplicaciones de campos petrolíferos.

Descripción detallada de la invención

En un aspecto, la invención se refiere a composiciones de amidas grasas que comprenden productos de reacción de un ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ producido a partir de metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster con amoniaco o una amina primaria o secundaria.

El ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster, utilizado como reactante se produce 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 con un coste considerable. Sin embargo, debido a las recientes mejoras en catalizadores de metátesis, estos ácidos y sus derivados éster están actualmente disponibles en abundancia a un coste razonable. Así, los ácidos y ésteres monoinsaturados C₁₀-C₁₇ se generan adecuadamente mediante metátesis cruzada de aceites naturales con olefinas, preferentemente α -olefinas, y, en particular, etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares. La autometátesis del aceite natural o un precursor ácido o éster C₁₀ (por ejemplo, 9-decenoato de metilo) proporciona el diácido o diéster C₁₈ con un rendimiento óptimo cuando es el producto deseado.

Preferentemente, por lo menos una porción del ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ tiene insaturación " Δ^9 ", es decir, el enlace doble carbono-carbono en el ácido C₁₀-C₁₇ se encuentra en la posición 9 con respecto al carbonilo del ácido. En otras palabras, existen preferentemente siete carbonos entre el grupo carbonilo ácido y el grupo olefínico presente en C9 y C10. Para los ácidos C₁₁ a C₁₇, una cadena de alquilo de 1 a 7 carbonos, está unida respectivamente a C10. Preferentemente, la insaturación es por lo menos el 1% en moles *trans*- Δ^9 , de forma más preferida por lo menos el 25% en moles *trans*- Δ^9 , de forma más preferida el 50% en moles *trans*- Δ^9 y de forma incluso más preferida por lo menos el 80% en moles *trans*- Δ^9 . La insaturación puede ser superior al 90% en moles, de más del 95% en moles o incluso el 100% *trans*- Δ^9 . Por el contrario, los ácidos grasos de fuentes naturales que tienen insaturación Δ^9 , por ejemplo, ácido oleico, tienen habitualmente isómeros ~100% *cis*.

Aunque una proporción elevada de geometría *trans* (en particular geometría *trans*- Δ^9) puede ser deseable en las amidas grasas derivadas de metátesis y derivados de la invención, el experto reconocerá que la configuración y la ubicación exacta del doble enlace carbono-carbono dependerá de las condiciones de reacción, la selección del catalizador y otros factores. Las reacciones de metátesis vienen acompañadas generalmente de isomerización, que puede ser o no deseable. Véase, por ejemplo, G. Djigoué y M. Meier, *Apl. Catal. A: General* 346 (2009) 158, especialmente la figura 3. Así, el experto puede modificar las condiciones de reacción para controlar el grado de isomerización o alterar la proporción de isómeros *cis* y *trans* generados. Por ejemplo, el calentamiento de un producto de metástasis en presencia de un catalizador de metátesis inactivado puede permitir al experto inducir una migración del doble enlace para proporcionar una proporción inferior de producto que tenga geometría *trans*- Δ^9 .

Una proporción elevada de contenido de isómero *trans* (con respecto a la configuración todo *cis* habitual del ácido o éster monoinsaturado natural) imparte diferentes propiedades físicas a las composiciones de amidas grasas producidas a partir del mismo, incluidas, por ejemplo, una forma física modificada, el intervalo de fusión, la compactabilidad y otras propiedades importantes. Las diferencias deberían permitir a los formuladores usar unos márgenes superiores o una elección ampliada de amidas grasas al utilizar las amidas grasas o derivados en productos de limpieza, tratamiento de tejidos, cuidado personal, usos agrícolas y otros usos finales.

Los ácidos monoinsaturados C₁₀-C₁₇ derivados de metátesis adecuados 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 éster.

5 Habitualmente, la metátesis cruzada o la autometátesis del aceite natural vienen seguidas de la separación de una corriente de olefina desde una corriente de aceite modificado, normalmente mediante eliminación por destilación de las olefinas más volátiles. La corriente de aceite modificado se hace reaccionar después con un alcohol inferior, normalmente metanol, para dar glicerina y una mezcla de ésteres de alquilo. Esta mezcla incluye normalmente
10 ésteres de alquilo C₆-C₂₂ saturados, predominantemente ésteres de alquilo C₁₆-C₁₈, que son esencialmente espectadores en la reacción de metátesis. El resto de la mezcla producto depende de si se utiliza metátesis cruzada o autometátesis. Cuando el aceite natural se autometatetiza y después se transesterifica, la mezcla de ésteres de alquilo incluirá un diéster insaturado C₁₈. Cuando el aceite natural se metatetiza de forma cruzada con una α -olefina y la mezcla producto se transesterifica, la mezcla de ésteres de alquilo resultante incluye un éster de alquilo
15 insaturado C₁₀ y uno o más coproductos ésteres de alquilo insaturados C₁₁ a C₁₇, además del subproducto glicerina. El producto C₁₀ insaturado en su extremo está acompañado de diferentes coproductos en función de que se utilice una o varias α -olefinas como reactantes de metátesis cruzada. Así, el 1-buteno proporciona un éster de alquilo insaturado C₁₂, el 1-hexeno proporciona un éster de alquilo insaturado C₁₄, etc. Como se ha demostrado en los ejemplos anteriores, el éster de alquilo insaturado C₁₀ se separa fácilmente del éster de alquilo insaturado C₁₁ a C₁₇
20 y cada uno de los mismos se purifica fácilmente mediante destilación fraccionada. Estos ésteres de alquilo son materiales de partida excelentes para producir las composiciones de amidas grasas de la invención.

Los aceites naturales adecuados para su utilización como materias primas para generar el ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster, a partir de autometátesis o metátesis cruzada con
25 olefinas son bien conocidos. Los aceites naturales adecuados incluyen aceites vegetales, aceites de algas, grasas animales, aceites de resina, derivados de los aceites y combinaciones de los mismos. Así, los aceites naturales adecuados 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,
30 aceite de pescado y similares. El aceite de soja, el aceite de palma, el aceite de colza y las mezclas de los mismos son aceites naturales preferentes.

Pueden utilizarse también aceites modificados genéticamente, por ejemplo aceite de soja con un contenido elevado de oleato o aceite de algas modificado genéticamente. Los aceites naturales preferidos presentan una insaturación
35 importante, dado que esta proporciona un sitio de reacción para el proceso de metátesis para la generación de olefinas. Se prefieren particularmente aceites naturales que tengan un contenido elevado de grupos grasos insaturados derivados de ácido oleico. Así, los aceites naturales particularmente preferidos incluyen aceite de soja, aceite de palma, aceite de algas y aceite de colza.

Puede utilizarse un aceite natural modificado, tal como un aceite parcialmente hidrogenado, en lugar de, o en combinación con, el aceite natural. Cuando un aceite natural está parcialmente hidrogenado, el sitio de insaturación
40 puede migrar a una diversidad de posiciones del esqueleto de hidrocarburo del resto éster graso. Debido a esta tendencia, cuando el aceite natural modificado se autometatetiza o se metatetiza de forma cruzada con la olefina, los productos de reacción tendrán una distribución diferente y generalmente más amplia en comparación con la mezcla producto generada a partir de un aceite natural sin modificar. No obstante, los productos generados a partir del
45 aceite natural modificado se convierten de forma similar en las composiciones de amidas grasas de la invención.

Una alternativa a la utilización de un aceite natural como materia prima para generar el ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster a partir de autometátesis o metátesis cruzada con olefinas es un ácido graso monoinsaturado obtenido mediante hidrólisis de un aceite vegetal o una grasa animal, o un éster o una sal de dicho ácido obtenidos mediante esterificación de un ácido, o sal carboxilato, graso, o mediante transesterificación de un aceite natural con un alcohol. También son útiles como composiciones de partida ésteres,
50 ácidos y sales carboxilato grasos poliinsaturados. Las sales pueden incluir un metal alcalino (por ejemplo, Li, Na o K); un metal alcalinotérreo (por ejemplo, Mg o Ca); un metal del grupo 13-15 (por ejemplo, B, Al, Sn, Pb o Sb) o un metal de transición, lantánido o actínido. Algunas composiciones de partida adecuadas adicionales se describen en las páginas 7-17 de la solicitud PCT WO 2008/048522, cuyo contenido se incorpora al presente documento por referencia.

El otro reactante en la reacción de metátesis cruzada es una olefina. Las olefinas adecuadas son internas o α -olefinas que tienen uno o más enlaces dobles carbono-carbono. Pueden utilizarse mezclas de olefinas. Preferentemente, la olefina es una α -olefina C₂-C₁₀ monoinsaturada, de forma más preferida una α -olefina C₂-C₈
60 monoinsaturada. Las olefinas preferidas también incluyen olefinas internas C₄-C₉. Así, las olefinas adecuadas para su utilización incluyen, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, *cis* 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.

65

La metátesis cruzada se realiza 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 autometatetiza, pero se utilizan en general los mismos tipos de catalizador. Los catalizadores de metátesis homogéneos adecuados incluyen combinaciones de un haluro u oxo-haluro de metal de transición (por ejemplo, WOCl_4 o WCl_6) con un cocatalizador de alquilideno (por ejemplo, Me_4Sn). Los catalizadores homogéneos preferidos son complejos bien definidos de alquilideno (o carbeno) de metales de transición, en particular Ru, Mo o W. Estos incluyen catalizadores de Grubbs de primera y de segunda generación, catalizadores de Grubbs-Hoveyda y similares. Los catalizadores de alquilideno adecuados tienen la estructura general



en la que M es un metal de transición del grupo 8, L^1 , L^2 y L^3 son ligandos donantes de electrones neutros, n es 0 (de modo que L^3 puede no estar presente) o 1, m es 0, 1 o 2, X^1 y X^2 son ligando aniónicos y R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de H, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y grupos funcionales. Cualesquiera dos o más de X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 y R^2 pueden formar un grupo cíclico y cualquiera de estos grupos puede unirse a un soporte.

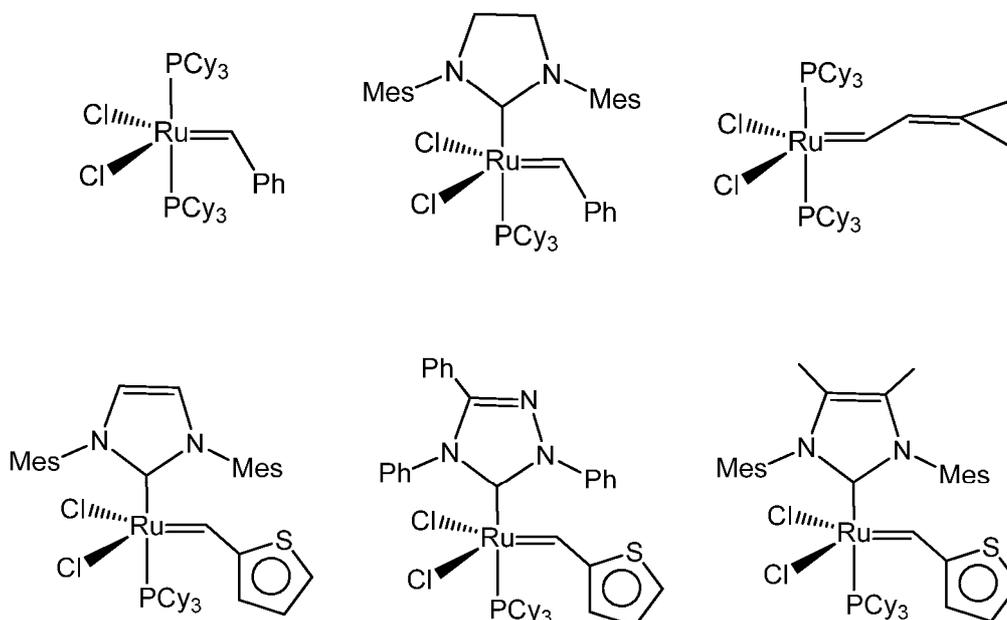
Los catalizadores de Grubbs de primera generación entran dentro de esta categoría cuando $m=n=0$ y se realizan selecciones particulares para n, X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 y R^2 tal como se describe en la publicación de solicitud de patente US N° 2010/0145086 ("la publicación '086"), cuyas enseñanzas con respecto a todos los catalizadores de metátesis se incorporan al presente documento por referencia.

Los catalizadores de Grubbs de segunda generación también tienen la fórmula general descrita anteriormente, pero L^1 es un ligando 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 carbeno es parte de un grupo cíclico. También aparecen en la publicación '086 catalizadores de Grubbs de segunda generación.

En otra clase de catalizadores de alquilideno adecuados, L^1 es un donante de electrones neutro fuertemente coordinante tal como catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación, y L^2 y L^3 son ligandos donantes de electrones neutros débilmente coordinantes en forma de grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos. Así, L^2 y L^3 son piridina, pirimidina, pirrol, quinolina, tiofeno o similares.

En otra clase más de catalizadores de alquilideno adecuados, un par de sustituyentes se utiliza para formar un ligando bidentado o tridentado, tal como una bifosfina, un dialcóxico o un dicetonato de alquilo. Los catalizadores de Grubbs-Hoveyda son un subconjunto de este tipo de catalizador en el que L^2 y R^2 están unidos. Normalmente, un oxígeno o un nitrógeno neutro se coordina con el metal mientras que también está unido a un carbono que está en posición α , β o γ con respecto al carbono del carbeno para proporcionar el ligando bidentado. En la publicación '086 aparecen ejemplos de catalizadores de Grubbs-Hoveyda.

Las estructuras siguientes proporcionan solo unas pocas ilustraciones de catalizadores adecuados que pueden utilizarse:



Los catalizadores heterogéneos adecuados para su utilización en la reacción de autometátesis o de metátesis cruzada incluyen determinados compuestos de renio y molibdeno tales como los que se describen, por ejemplo, por J.C. Mol en Green Chem. 4 (2002) 5 en las páginas 11-12. Algunos ejemplos particulares son sistemas catalíticos que incluyen Re_2O_7 sobre alúmina promovidos mediante un cocatalizador de alquilación tal como un compuesto de tetraalquil-estaño-plomo, germanio o silicio. Otros incluyen MoCl_3 o MoCl_5 sobre sílice activada por tetraalquilestaños.

Para ejemplos adicionales de catalizadores adecuados para la autometátesis o la metátesis cruzada, véase la patente US Nº 4.545.941, cuyas enseñanzas se incorporan al presente documento por referencia, y las referencias citadas en la misma.

Las amidas grasas se producen haciendo reaccionar un ácido monoinsaturado C_{10} - C_{17} producido a partir de metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster, con amoniaco o una amina primaria o secundaria.

En un aspecto, el derivado éster es un éster de alquilo inferior, especialmente un éster metílico. Los ésteres de alquilo inferior se generan preferentemente mediante transesterificación de un triglicérido producido a partir de metátesis. Por ejemplo, la metátesis cruzada de un aceite natural con una olefina, seguida de la eliminación de productos de metátesis hidrocarburos saturados mediante destilación por arrastre de vapor y después la esterificación 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 puede utilizarse "como tal" para producir mezclas de amidas grasas de la invención o puede purificarse para aislar ésteres de alquilo particulares antes de producir amidas grasas.

En otro aspecto, el derivado éster que se va a hacer reaccionar con el amoniaco o la amina primaria o secundaria es un triglicérido producido a partir de metátesis que se ha examinado en el párrafo anterior. En lugar de transesterificar el triglicérido producido a partir de metátesis con un alcohol inferior para generar ésteres de alquilo inferior tal como se han descrito anteriormente, el triglicérido producido a partir de metátesis, después de la destilación por arrastre de vapor de la olefina, se hace reaccionar directamente con amoniaco o una amina primaria o secundaria para producir una mezcla de amidas grasas de la invención.

El experto apreciará que el "derivado éster" del presente documento abarca otros equivalentes de acilo, tales como cloruros ácidos, anhídridos ácidos o similares, además de los ésteres de alquilo inferior y los ésteres de glicerilo que se han examinado anteriormente.

Las aminas primarias o secundarias tienen uno o dos hidrógenos unidos al grupo amino. Los grupos restantes son normalmente grupos alquilo o grupos alquilo sustituidos, preferentemente alquilo C_1 - C_{10} , de forma más preferida alquilo C_1 - C_4 . Así, las aminas primarias o secundarias incluyen etilamina, isopropilamina, N,N-dimetilamina, N,N-dietilamina, N,N-diisopropilamina y similares. En una clase preferida de aminas primarias y secundarias, un átomo de N o de O está unido a un carbono está en beta o gamma con respecto al átomo de N de la amina. En algunas aminas primarias o secundarias preferidas, el nitrógeno está unido a un grupo alquilo C_1 - C_{10} , preferentemente un grupo alquilo C_1 - C_4 y un grupo hidroxialquilo que tiene de 2 a 4 carbonos. En otras aminas primarias o secundarias preferidas, el nitrógeno está unido a un hidrógeno y dos grupos hidroxialquilo que tienen de 2 a 4 carbonos cada uno. Las alcanolaminas, que tienen un átomo de oxígeno en posición beta con respecto al nitrógeno de la amina, son particularmente preferidas. Las alcanolaminas adecuadas son bien conocidas y están comercialmente disponibles en BASF, Dow Chemical y otros proveedores. Estas incluyen, por ejemplo, etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, dietanolamina, N-metiletanolamina, N-metilisopropanolamina, N-etiletanolamina y similares, y mezclas de los mismos. Son alcanolaminas particularmente preferidas etanolamina, dietanolamina y N-metiletanolamina, que son económicas y están fácilmente disponibles.

Algunas aminas primarias y secundarias adecuadas incluyen derivados alcoxilados de los compuestos descritos anteriormente. Así, por ejemplo, la amina utilizada para producir la amida grasa puede ser un poliéter terminado en amina que comprende de 0,1 a 20 moles de óxido de etileno u óxido de propileno por mol de grupo -OH en la alcanolamina.

La amina primaria o secundaria es ventajosamente dietilen-triamina (DETA), (2-aminoetil)etanolamina (AEEA) o un derivado alcoxilado de las mismas. La DETA y la AEEA pueden reaccionar con dos equivalentes de un ácido monoinsaturado C_{10} - C_{17} , ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster proporcionando una amida o un éster de imidazolina, respectivamente, que tienen un nitrógeno terciario disponible para cuaternización.

Las amidas grasas se producen utilizando un procedimiento bien conocido que proporciona una mezcla producto única debido a la mezcla de partida no convencional de ácido o derivados éster (incluidos ésteres de alquilo inferior o triglicéridos). Los reactantes se calientan normalmente en condiciones eficaces para convertir el ácido o el éster de partida en una amida. No se requiere ningún catalizador, pero se incluye opcionalmente un catalizador básico tal como un alcóxido. La temperatura de reacción se encuentra normalmente en el intervalo de 40 °C a 300 °C, preferentemente de 50 °C a 250 °C y de forma más preferida de 50 °C a 200 °C. La mezcla de reacción se calienta

hasta que el éster, el ácido o el triglicérido de partida se haya consumido sustancialmente. El producto amida puede purificarse mediante destilación, lavado con agua u otro medio habitual, si se desea. Como alternativa, el producto se utiliza "como tal" y convertido en otros derivados.

5 Cuando el objetivo son imidazolinas, las temperaturas de reacción tienden a ser superiores, se utiliza un procedimiento de dos etapas y se utiliza un catalizador ácido para promover la ciclación. El éster de partida se calienta habitualmente con un catalizador de amina terciaria (por ejemplo, DABCO, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano), y DETA o AEEA a de 80 °C a 250 °C. Se añade DETA o AEEA al reactor cuando sea necesario. Cuando se completa la reacción inicial (tal como se indica habitualmente mediante no más destilado de un alcohol), se añade un catalizador ácido tal como ácido p-toluenosulfónico, y la mezcla se calienta a temperatura elevada (por ejemplo, de 150 °C a 300 °C, preferentemente de 180 °C a 250 °C) para efectuar el cierre del anillo deseado. Más adelante se proporcionan procedimientos ejemplares.

15 Las cantidades relativas de reactantes amina primaria o secundaria y éster o ácido utilizadas dependen de la estequiometría deseada y se deja a la elección del experto. Cuando la amina primaria o secundaria es etanolamina, dietanolamina, isopropanolamina o similares, se prefiere utilizar un mol de ácido o derivado éster C₁₀ o C₁₂ por mol de amina. Con DETA o AEEA, se prefiere utilizar dos moles de ácido o derivado éster C₁₀ a C₁₇ por mol de DETA o AEEA para permitir la producción de una imidazolina. Los ejemplos siguientes ilustran la diversidad de posibles amidas grasas disponibles a partir de un diácido o diéster C₁₈. En general, la proporción molar de grupos amino en la amina primaria o secundaria con respecto a los grupos ácido o éster disponibles se encuentra en el intervalo de 0,1:1 a 3:1, preferentemente de 0,5:1 a 3:1, y más preferentemente de 1:1 a 3:1.

Algunas amidas tienen la fórmula:

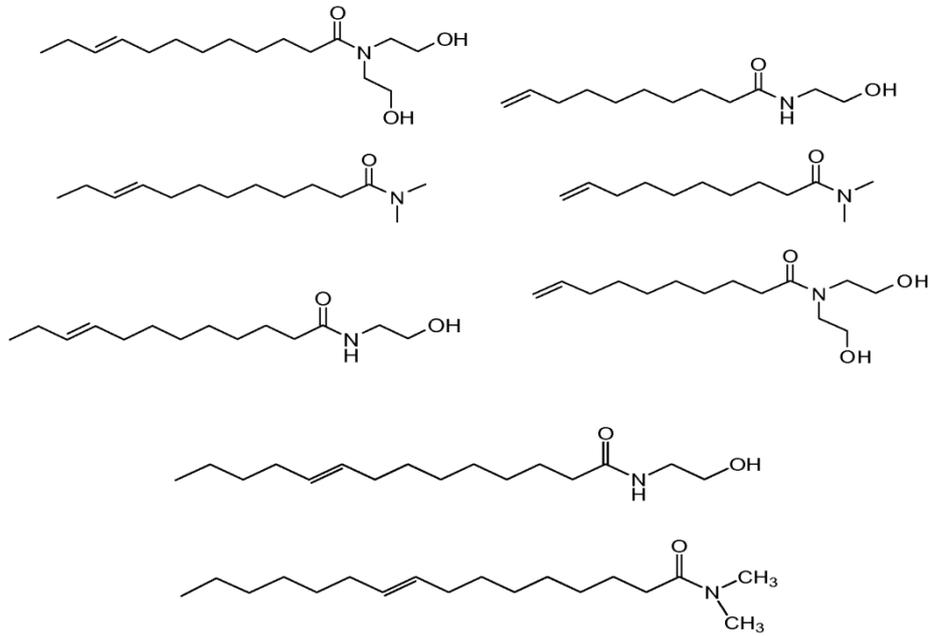


30 en la que R¹ es R⁴-C₉H₁₆- o R⁵O₂C-C₁₆H₃₀-; R⁴ es hidrógeno o alquilo C₁-C₇; R⁵ es alquilo, arilo, alqueno, oxialquilo, polioxialquilo, éster de glicerilo, sustituidos o no sustituidos, o un catión monovalente o divalente; y cada uno de entre R² y R³ es independientemente H, alquilo C₁-C₆ o -CH₂CH₂OR⁶ en el que R⁶ es H o alquilo C₁-C₆. Preferentemente, R¹ es R⁴CH=CH-(CH₂)₇-o R⁵O₂C-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇.

Nota general con respecto a las estructuras químicas:

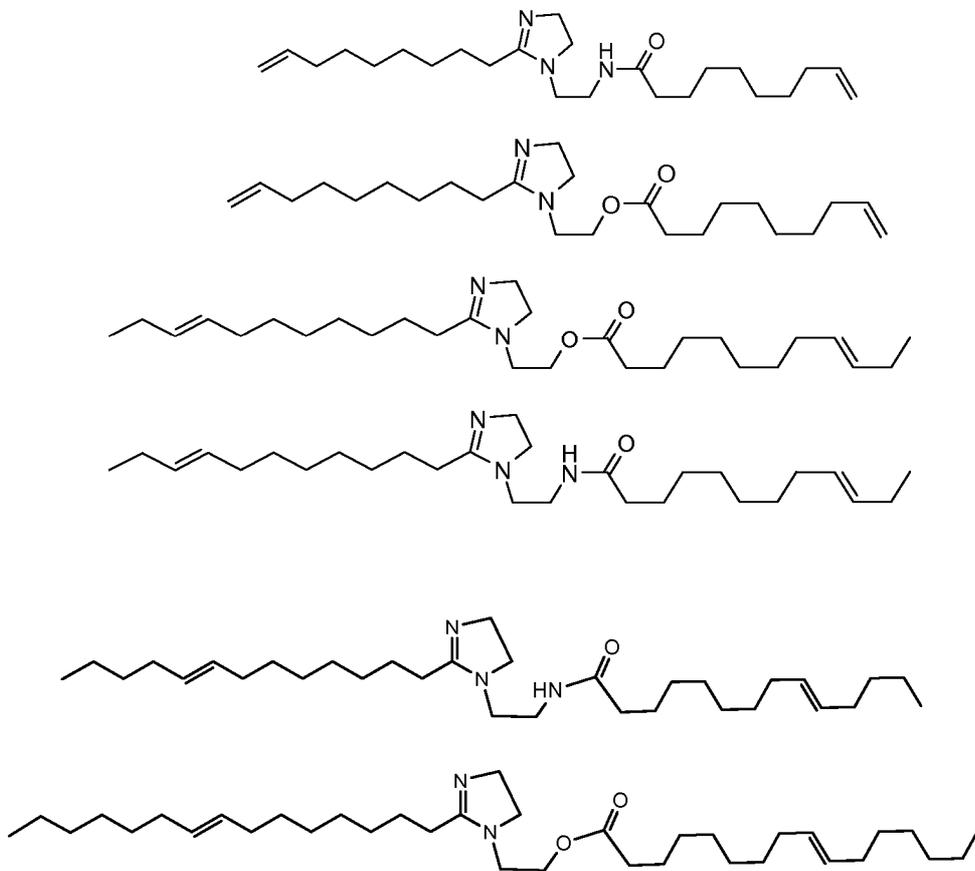
35 Como admitirá el experto, los productos producidos según la invención son normalmente mezclas de isómeros *cis* y *trans*. Excepto si se indica lo contrario, todas las representaciones estructurales proporcionadas en el presente documento muestran solo un isómero *trans*. El experto entenderá que esta convención se utiliza solo por conveniencia, y que se entiende que es una mezcla de isómeros *cis* y *trans* a menos que el contexto indique lo contrario. (La serie de productos "C18" de los ejemplos siguientes, por ejemplo, son nominalmente isómeros 100% *trans*, mientras que la serie "Mix" son nominalmente mezclas de isómeros 80:20 *trans/cis*). Las estructuras mostradas se refieren a menudo a un producto principal que puede estar acompañado por una proporción inferior de otros componentes o isómeros posicionales. Por ejemplo, los productos de reacción de triglicéridos modificados son mezclas complejas. Como otro ejemplo, los procesos de sulfonación o sulfitación proporcionan a menudo mezclas de sultonas, alcanosulfonatos y alquenosulfonatos, además de productos isomerizados. Así, las estructuras proporcionadas representan productos probables o predominantes. Las cargas pueden mostrarse o no, pero se entienden, como en el caso de estructuras de óxido de amina. Los contraiones, como en composiciones cuaternizadas, no están habitualmente incluidos, pero se entienden por el experto a partir del contexto.

Algunos ejemplos específicos de amidas grasas basadas en C₁₀, C₁₂, C₁₄ y C₁₆ se muestran a continuación:



5

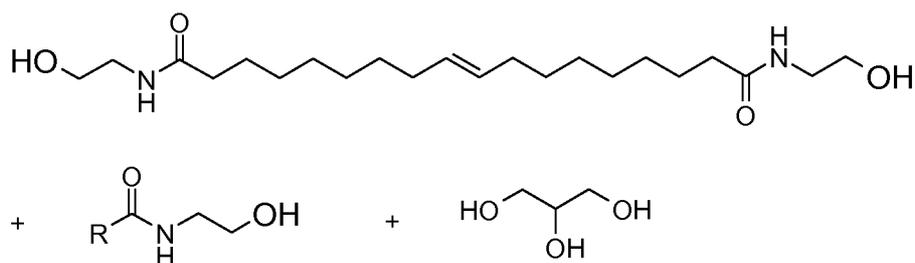
Algunos ejemplos específicos de imidazolinas basadas en C₁₀, C₁₂, C₁₄ y C₁₆:



10

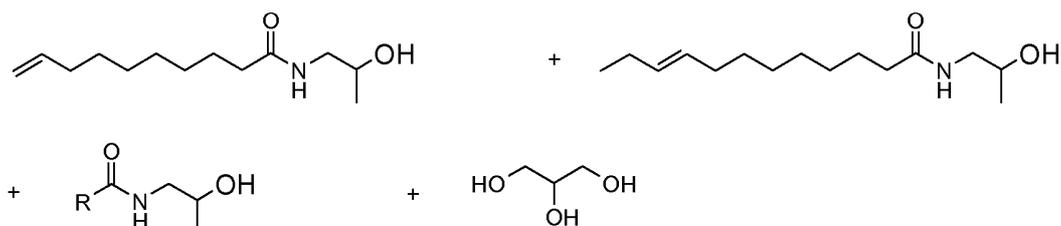
La mezcla producto de amidas grasas puede ser compleja cuando el derivado éster que reacciona con la amina primaria o secundaria es un triglicérido modificado producido mediante autometátesis de un aceite natural y separación para eliminar olefinas (véanse, por ejemplo, los productos MTG y PMTG que se describen más adelante) o un triglicérido insaturado producido mediante metátesis cruzada de un aceite natural y una olefina y separación para eliminar olefinas (véanse, por ejemplo, los productos UTG y PUTG descritos más adelante). Como se evidencia a partir de los esquemas de reacción, los productos MTG y PMTG incluyen una diamida C_{18} insaturada como componente principal, mientras que los productos UTG y PUTG incluyen un componente amida insaturada C_{10} y uno o más componentes amida insaturada C_{11} a C_{17} . (Por ejemplo, con 1-buteno como el reactante de la metátesis cruzada, tal como se ilustra, se obtiene como resultado un componente amida insaturada C_{12}). Otros componentes de las mezclas de productos son glicerina y amidas grasas saturadas o insaturadas derivadas de la amina primaria o secundaria. A pesar de su complejidad, la purificación para aislar una especie particular no es a menudo ni económica ni deseada para lograr un buen rendimiento.

Así, en un aspecto, la amida grasa se produce haciendo reaccionar amoniaco o una amina primaria o secundaria con un triglicérido modificado producido mediante la autometátesis de un aceite natural. La autometátesis del aceite natural proporciona una mezcla de olefinas y un triglicérido modificado que está enriquecido en un componente diéster insaturado C_{18} junto con diésteres saturados C_{16} - C_{18} . Las olefinas se eliminan mediante destilación por arrastre de vapor, habitualmente con calor y a presión reducida. Cuando el producto de autometátesis se hace reaccionar directamente con el amoniaco o la amina primaria o secundaria, se obtiene como resultado una mezcla compleja en la que grupos amino del amoniaco o la amina primaria o secundaria desplazan completamente o parcialmente glicerina de los ésteres de glicerilo para formar funcionalidades amida. Los productos de amida grasa representativos siguientes se producen haciendo reaccionar una amina primaria o secundaria con MTG-0 (triglicérido modificado de aceite de soja) o PMTG-0 (triglicérido modificado de aceite de palma). Un ejemplo es MTG-17, un producto de reacción de MTG-0 y etanolamina:



R = C16, C18 Sat. + Insat.

En otro aspecto, la amida grasa se produce haciendo reaccionar amoniaco o una amina primaria o secundaria con un triglicérido insaturado producido mediante la metátesis cruzada de un aceite natural con una olefina. La metátesis cruzada del aceite natural y la olefina proporciona una mezcla de olefinas y un triglicérido insaturado que es rico en ésteres insaturados C_{10} y C_{12} , así como ésteres saturados C_{16} - C_{18} . Las olefinas se eliminan mediante destilación por arrastre de vapor, habitualmente con calor y a presión reducida. Cuando el producto de metátesis cruzada se hace reaccionar directamente con el amoniaco o la amina primaria o secundaria, se obtiene como resultado una mezcla compleja en la que grupos amino del amoniaco o la amina primaria o secundaria desplazan completamente o parcialmente glicerina de los ésteres de glicerilo para formar funcionalidades amida. Los productos de amida grasa representativos siguientes se producen haciendo reaccionar una amina primaria o secundaria con UTG-0 (triglicérido insaturado de la metátesis cruzada de aceite de soja y 1-buteno) o PUTG-0 (triglicérido insaturado de metátesis cruzada de aceite de palma con 1-buteno). Un ejemplo es la reacción de PUTG-0 con isopropanolamina para producir el producto de amida MIPA, PUTG-17:



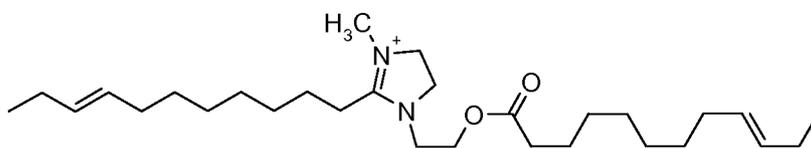
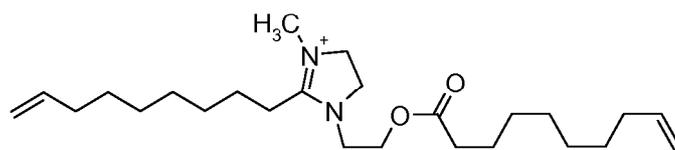
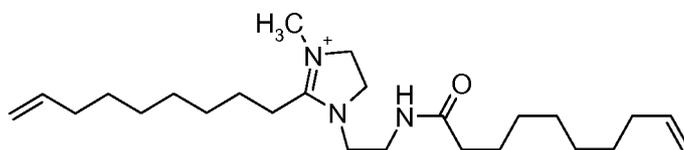
R = C16, C18 Sat.

La reacción para formar las amidas grasas a partir de ésteres de alquilo inferior puede realizarse con inyección de nitrógeno o al vacío para eliminar el alcohol liberado. Cuando se utilizan como reactantes ésteres de glicérido, no es

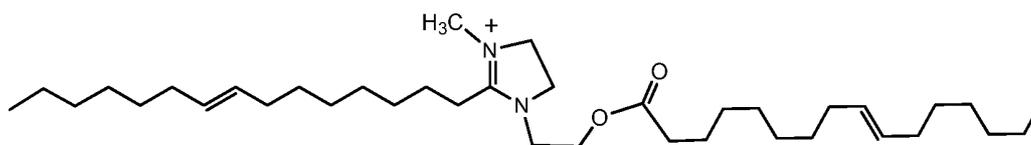
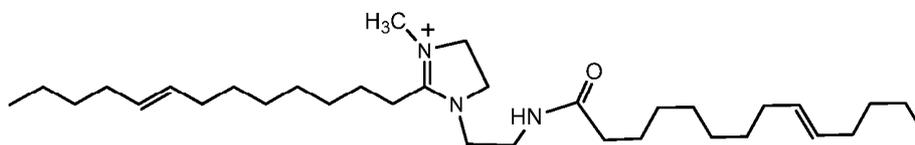
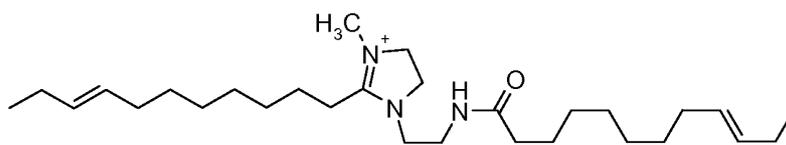
necesario eliminar la glicerina liberada del producto. La reacción se considera completa cuando el contenido de glicérido residual del producto alcanza el nivel deseado.

5 La invención incluye derivados producidos mediante una o más de las operaciones siguientes: reducción, cuaternización, sulfonación, alcoxilación, sulfatación y sulfitación del producto amida grasa. Los procedimientos de cuaternización de aminas terciarias son bien conocidos en la técnica. La cuaternización de las imidazolininas se realiza calentándolas con un agente de cuaternización tal como un haluro de alquilo o un sulfato de dialquilo. Los ejemplos específicos incluyen sulfato de dimetilo, cloruro de metilo, epiclorhidrina, cloruro de bencilo, cloroacetatos de metal alcalino y similares. Se prefiere particularmente el sulfato de dimetilo. La reacción se realiza generalmente a una temperatura dentro del intervalo de 30 °C a 150 °C, preferentemente de 65 °C a 100 °C, o de forma más preferida de 80 °C a 90 °C. La cantidad de agente de cuaternización utilizada es normalmente de 0,8 a 1,2 equivalentes molares en base al contenido de nitrógeno terciario. La reacción se considera completa cuando el índice de amina libre se encuentra en el intervalo deseado determinado mediante valoración con ácido perclórico u otro procedimiento analítico adecuado. Procedimientos adecuados para la cuaternización de imidazolininas se divulgan en las patentes US N° 5.750.492, 5.783.534, 5.939.059 y 6.004.913, cuyas enseñanzas se incorporan al presente documento por referencia.

Algunos ejemplos de imidazolininas cuaternizadas basadas en C₁₀, C₁₂, C₁₄ y C₁₆:



20



25 Las amidas grasas y las amidas grasas cuaternizadas tienen insaturaciones que pueden sulfonarse o sulfitarse si se desea. La sulfonación se realiza utilizando procedimientos bien conocidos, incluidos la reacción de la olefina con trióxido de azufre. La sulfonación puede realizarse opcionalmente utilizando un disolvente inerte. Los ejemplos no limitantes de disolventes adecuados incluyen SO₂ líquido, hidrocarburos e hidrocarburos halogenados. En un

enfoque comercial, se utiliza un reactor de película descendente para sulfonar en continuo la olefina utilizando trióxido de azufre. Pueden utilizarse otros agentes de sulfonación con y sin la utilización de un disolvente (por ejemplo, ácido clorosulfónico, ácido sulfúrico fumante), pero el trióxido de azufre es generalmente el más económico). Las sulfonas que son los productos intermedios de la reacción de olefinas con SO_3 , ácido clorosulfónico y similares pueden someterse subsiguientemente a una reacción de hidrólisis con un producto cáustico acuoso para proporcionar mezclas de sulfonatos de alqueno y sulfonatos de hidroxialqueno. Algunos procedimientos adecuados para la sulfonación de olefinas se describen en las patentes US N° 3.169.142, 4.148.821 y la publicación de solicitud de patente US N° 2010/0282467, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente memoria como referencia.

La sulfitación se realiza combinando una olefina en agua (y habitualmente un codisolvente tal como isopropanol) con por lo menos un equivalente molar de un agente de sulfitación utilizando procedimientos bien conocidos. Los agentes de sulfitación adecuados 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. Normalmente, la mezcla de reacción se lleva a 15-100 °C hasta que la reacción está razonablemente completa. Procedimientos adecuados para la sulfitación de olefinas se muestran en las patentes US N° 2.653.970, 4.087.457, 4.275.013, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente memoria como referencia.

Cuando la amida grasa tiene funcionalidad hidroxilo, también puede alcoxilarse, sulfatarse, o realizar ambas operaciones, utilizando técnicas bien conocidas. Por ejemplo, una amida grasa terminada en hidroxilo puede alcoxilarse haciéndola reaccionar con óxido de etileno, óxido de propileno o una combinación de los mismos para producir un alcohol alcoxilado. Las alcoxilaciones se catalizan habitualmente por medio de una base (por ejemplo, KOH), pero también pueden utilizarse otros catalizadores tales como complejos de cianuro bimetálico (véase la patente US N° 5.482.908). Las unidades de oxialquileno pueden incorporarse aleatoriamente o en bloques. La amida grasa con funcionalidad hidroxilo puede sulfatarse, con o sin una alcoxilación previa, y neutralizarse para proporcionar un sulfato de alcohol según procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, la patente US N° 3.544.613, cuyas enseñanzas se incorporan al presente documento por referencia).

Las amidas grasas y sus derivados reducidos, cuaternizados, sulfonados, alcoxilados, sulfatados y sulfitados pueden incorporarse en muchas composiciones para su uso como, por ejemplo, tensioactivos, emulsionantes, agentes para proporcionar suavidad a la piel, formadores de película, modificadores reológicos, biocidas, potenciadores de biocidas, disolventes, agentes de desmoldeo y acondicionantes. Las composiciones son valiosas para diversos usos finales, tales como cuidado personal (productos de limpieza líquidos, barras acondicionadoras, productos de cuidado bucal), productos domésticos (detergentes de lavandería líquidos y en polvo, suavizantes para ropa líquidos y en hojas, productos de limpieza para superficies duras y blandas, higienizantes y desinfectantes) y limpiadores industriales o institucionales.

Las amidas grasas y los derivados pueden utilizarse en polimerizaciones en emulsión, incluidos procesos para la fabricación de látex. Pueden utilizarse como tensioactivos, agentes humectantes, dispersantes o disolventes en aplicaciones agrícolas, como ingredientes inertes en plaguicidas, o como coadyuvantes para el suministro de plaguicidas para la protección de cultivos, la casa y el jardín, y aplicaciones profesionales. Las amidas grasas y derivados también pueden utilizarse en aplicaciones de campos petrolíferos, incluidos productos químicos para el transporte, la producción, la estimulación y la perforación de petróleo y gas, aplicaciones de conformación y mejora de depósitos, y especialmente espumantes. Las composiciones también son valiosas como moderadores o dispersantes de espuma para la fabricación de yeso, placas de cemento para paredes, aditivos de hormigón y espumas para combatir el fuego. Las composiciones se utilizan como coalescentes para pinturas y recubrimientos, y como adhesivos basados en poliuretano.

En el procesamiento de alimentos y bebidas, las amidas grasas y los derivados pueden utilizarse para lubricar los sistemas de transporte utilizados para rellenar recipientes. Cuando se combinan con peróxido de hidrógeno, las amidas grasas y los derivados pueden operar como desinfectantes de formación de espuma reducida y agentes de higienización, reductores del olor y como agentes antimicrobianos para limpiar y proteger equipos de procesamiento de alimentos o bebidas. En aplicaciones industriales, institucionales y de lavandería, las amidas grasas y los derivados, o su combinación con peróxido de hidrógeno, pueden utilizarse para eliminar suciedad e higienizar y desinfectar tejidos y como composiciones formadoras de película antimicrobiana en superficies duras.

Los ejemplos siguientes ilustran meramente la invención. Los expertos en la técnica reconocerán muchas variaciones que se encuentran dentro del espíritu de la invención y del alcance de las reivindicaciones.

Síntesis de materias primas:Preparación de 9-decenoato de metilo ("C10-0") y 9-dodecenoato de metilo ("C12-0")

5

Los procedimientos de la publicación de solicitud de patente US Nº 2011/0113679, cuyas enseñanzas se incorporan al presente documento por referencia, se utilizan para generar las materias primas C10-0 y C12-0 de la forma siguiente:

10

Ejemplo 1A: Metátesis cruzada de aceite de soja y 1-buteno.

Un reactor Parr limpio, seco, con camisa de acero inoxidable de 5 galones (18,92 litros) equipado con un tubo de inmersión, agitador aéreo, serpentines de enfriamiento/calentamiento internos, sonda de temperatura, válvula de muestreo y válvula de escape se purga con argón a 15 psig. Se añade aceite de soja (SBO, 2,5 kg, 2,9 mol, Costco, $M_n = 864,4$ g/mol, 85% en peso de insaturación, gaseado con argón en un recipiente de 5 galones durante 1 h) al reactor Parr. El reactor se sella y el SBO se purga con argón durante 2 h mientras se enfría a 10 °C. Después de 2 h, el reactor se desairea a 10 psig. La válvula del tubo de inmersión se conecta a un cilindro de 1-buteno (Airgas, grado CP, 33 psig de presión del espacio de cabeza, > 99% en peso) y se represuriza a 15 psig con 1-buteno. El reactor se desairea de nuevo a 10 psig para eliminar argón residual. El SBO se agita a 350 rpm y 9-15 °C bajo 18-28 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 en un periodo de 4-5 h).

Se prepara una solución en tolueno de [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]-diclororutenio(3-metil-2-butenilideno)(triciclohexilfosfina) (C827, Materia) en un recipiente a presión de Fischer-Porter disolviendo 130 mg de catalizador en 30 g de tolueno (10 ppm molares por mol de enlace olefínico de SBO). La mezcla catalítica se añade al reactor por medio del tubo de inmersión del reactor presurizando el espacio de cabeza dentro del recipiente de Fischer-Porter con argón a 50-60 psig. El recipiente de Fischer-Porter y el tubo de inmersión se enjuagan con tolueno adicional (30 g). La mezcla de reacción se agita durante 2,0 h a 60 °C y después se deja enfriar a temperatura ambiente mientras los gases presentes en el espacio de cabeza se desairean.

Después de liberar la presión, la mezcla de reacción se transfiere a un matraz de fondo redondo que contiene arcilla blanqueadora (arcilla Pure-Flo[®] B80 CG, producto de Oil-Dri Corporation of America, 2% p/p de SBO, 58 g) y una barra agitadora magnética. La mezcla de reacción se agita a 85 °C en atmósfera de argón. Después de 2 h, periodo durante el cual se deja desairear el 1-buteno remanente, la mezcla de reacción se enfría a 40 °C y se filtra a través de una frita de vidrio. Una parte alícuota de la mezcla producto se transesterifica con el 1% p/p de NaOMe en metanol a 60 °C. Mediante análisis por cromatografía de gases (GC), contiene: 9-decenoato de metilo (22% en peso), 9-dodecenoato de metilo (16% en peso), 9-octadecenoato de dimetilo (3% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (3% en peso).

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

Ejemplo 1B.

El procedimiento del Ejemplo 1A se realiza generalmente con 1,73 kg de SBO y 3 moles de enlace doble 1-buteno/SBO. Una parte alícuota de la mezcla producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol tal como se ha descrito anteriormente. Los productos (por CG) son: 9-decenoato de metilo (24% en peso), 9-dodecenoato de metilo (18% en peso), 9-octadecenoato de dimetilo (2% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (2% en peso).

Ejemplo 1C.

El procedimiento del Ejemplo 1A se realiza generalmente con 1,75 kg de SBO y 3 moles de enlace doble 1-buteno/SBO. Una parte alícuota de la mezcla producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol tal como se ha descrito anteriormente. Los productos (por CG) son: 9-decenoato de metilo (24% en peso), 9-dodecenoato de metilo (17% en peso), 9-octadecenoato de dimetilo (3% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (2% en peso).

Ejemplo 1D.

El procedimiento del Ejemplo 1A se realiza generalmente con 2,2 kg de SBO y 3 moles de enlace doble 1-buteno/SBO. Adicionalmente, el tolueno utilizado para transferir el catalizador (60 g) se reemplaza por SBO. Una parte alícuota de la mezcla producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol tal como se ha descrito anteriormente. Los productos (por CG) son: 9-decenoato de metilo (25% en peso), 9-dodecenoato de metilo (18% en peso), 9-octadecenoato de dimetilo (3% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (1% en peso).

Ejemplo 1E. Separación de olefinas del triglicérido modificado.

Un matraz de fondo redondo de 12 l equipado con una barra de agitación magnética, camisa de calentamiento y controlador de temperatura se carga con los productos de reacción combinados de los Ejemplos 1A-1D (8,42 kg). Se conecta un condensador de enfriamiento con entrada de vacío al cuello medio del matraz y se conecta un matraz de recepción al condensador. Los hidrocarburos volátiles (olefinas) se eliminan del producto de reacción mediante destilación al vacío. Temperatura del recipiente: 22 °C-130 °C; temperatura de la cabeza de destilación: 19 °C-70 °C; presión: 2000-160 μ torr. Después de eliminar los hidrocarburos volátiles, permanecen 5,34 kg de residuo no volátil. Una parte alícuota de la mezcla producto no volátil se transesterifica con metóxido de sodio en metanol tal como se ha descrito anteriormente. Los productos (por CG) son: 9-decenoato de metilo (32% en peso), 9-dodecenoato de metilo (23% en peso), 9-octadecenoato de dimetilo (4% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (5% en peso). Esta mezcla se denomina también "UTG-0." (Un producto análogo producido a partir de aceite de palma se denomina "PUTG-0.")

Ejemplo 1F. Metanólisis de triglicérido modificado.

Un matraz de fondo redondo de 12 l equipado con una barra de agitación magnética, condensador, camisa de calentamiento, sonda de temperatura y adaptador de gas se carga con metóxido de sodio en metanol (1% p/p, 4,0 l) y la mezcla producto no volátil producida en el Ejemplo 1E (5,34 kg). La mezcla heterogénea amarilla clara resultante se agita a 60 °C. Después de 1 h, la mezcla se vuelve homogénea y presenta un color naranja (pH = 11). Después de 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 lavado con ácido acético glacial en metanol (1 mol de HOAc/mol de NaOMe) a pH = 6,5. Rendimiento: 5,03 kg.

Ejemplo 1G. Aislamiento de materias primas ésteres metílicos.

Un matraz de fondo redondo de 12 l equipado con un agitador magnético, columna de empaquetamiento y controlador de temperatura se carga con la mezcla de ésteres metílicos producida en el ejemplo 1 F (5,03 kg) y el matraz se dispone en una camisa de calentamiento. La columna de vidrio es de 2" x 36" y contiene sillines de acero inoxidable de 0,16" Pro-Pak™ (Cannon Instrument Co.). La columna se conecta a una cabeza de destilación fraccionada que se equipa con un matraz pesado previamente de 1 l para recoger las fracciones. La destilación se realiza al vacío (100-120 μ torr). Se utiliza una relación de reflujo de 1:3 para aislar 9-decenoato de metilo ("C10-0") y 9-dodecenoato de metilo ("C12-0"). Las muestras recogidas durante la destilación, las condiciones de destilación y la composición de las fracciones (por CG) se muestran en la tabla 1. Una relación de reflujo de 1:3 se refiere a 1 gota recogida por cada 3 gotas recirculadas a la columna de destilación. Combinando las fracciones apropiadas se obtiene 9-decenoato de metilo (1,46 kg, 99,7% de pureza) y 9-dodecenoato de metilo (0,55 kg, > 98% de pureza).

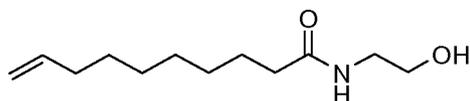
Tabla 1. Aislamiento de C10-0 y C12-0 por destilación

Nº de fracción de destilación	Temp. de cabeza (°C)	Temp. de recipiente (°C)	Vacío (μ torr)	Peso (g)	C10-0 (% en peso)	C12-0 (% en peso)
1	40-47	104-106	110	6.8	80	0
2	45-46	106	110	32.4	99	0
3	47-48	105-110	120	223.6	99	0
4	49-50	110-112	120	283	99	0
5	50	106	110	555	99	0
6	50	108	110	264	99	0
7	50	112	110	171	99	0
8	51	114	110	76	97	1
9	65-70	126-128	110	87	47	23
10	74	130-131	110	64	0	75
11	75	133	110	52.3	0	74
12	76	135-136	110	38	0	79
13	76	136-138	100	52.4	0	90
14	76	138-139	100	25.5	0	85

15	76-77	140	110	123	0	98
16	78	140	100	426	0	100

Síntesis de amidas:C10-28: Amida MEA C10

5

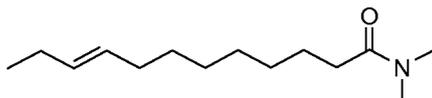


10 Un matraz de fondo redondo equipado con inyección de nitrógeno, termopar, camisa de calentamiento, agitador y trampa de Dean-Stark se carga con materia prima éster metílico C10-0 (129,8 g, 0,703 mol) y monoetanolamina ("MEA," 43,8 g, 0,718 mol). La mezcla se calienta a 60 °C. Se añade metóxido de sodio (2,22 ml de solución al 30% en peso en metanol, 0,012 mol) al matraz, y la reacción se vuelve exotérmica a ~80 °C. La mezcla se calienta después a 100 °C y se mantiene durante 2,5 h. El reactor se enfría a 90 °C y se retira la trampa de Dean-Stark. Se aplica vacío gradualmente a 20 mm de Hg durante un periodo de 0,5 h. El vacío se mantiene a 20 mm de Hg durante 0,5 h, después a 1,4 mm de Hg durante 1,0 h para eliminar metanol residual. La espectroscopia de RMN de ¹H

15 indica una conversión razonablemente completa que se determina fácilmente mediante la pérdida de señal de CH₃O- del éster metílico a aproximadamente 3,6 ppm. La MEA libre, determinada mediante valoración, es 0,61%.

C12-25: Amida DMA C12

20



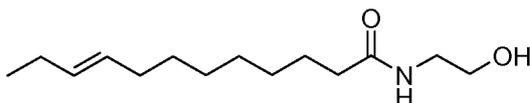
25 Un matraz de fondo redondo se carga con materia prima éster metílico C12-0 (900,0 g, 4,22 mol) y el material se calienta a 60 °C. El reactor se sella y se aplica vacío durante 0,5 h para secar/desgasificar la materia prima. El reactor se rellena con nitrógeno, y después se añade con una jeringa metóxido de sodio (30 g de solución al 30% en metanol). Se establece un vacío estático (-30" de Hg) y después se añade dimetilamina ("DMA," 190,3 g, 4,22 mol) lentamente mediante un tubo de inmersión subsuperficial. Cuando la presión se iguala, el reactor se abre a nitrógeno por encima de la cabeza y la temperatura se aumenta 70 °C durante 1,0 h. La reacción se enfría después a temperatura ambiente y se interrumpe la adición de DMA. El calentamiento continúa a 80 °C y se introduce lentamente DMA mediante inyección subsuperficial y se mantiene durante 2,0 h. La temperatura se aumenta después a 90 °C y se mantiene durante 1,0 h. La espectroscopia de RMN de ¹H indica > 98% de conversión. La mezcla se enfría a 75 °C y se aplica un vacío completo para destilar por arrastre de vapor el metanol y el exceso de DMA. El catalizador se inactiva mediante la adición de ácido sulfúrico acuoso al 50% (16,3 g) y la mezcla se agita vigorosamente durante 10 min. Se añade agua desionizada (200 ml) y todo el contenido se transfiere a un recipiente de drenaje del fondo. La capa acuosa se retira. El lavado se repite con 300 ml y después 150 ml de agua desionizada. Se añaden aproximadamente 50 ml de solución de NaCl al 20% y la mezcla se deja asentar durante la noche. La capa inferior se elimina y el producto se transfiere de nuevo al reactor. El producto se calienta a 75 °C y se aplica vacío para eliminar el agua residual. La amida se recupera mediante destilación al vacío a 120 °C. La fracción de amida se dispone a vacío completo a 135 °C hasta que el contenido de éster sea inferior al 1%. Contenido final de éster: 0,7%. Rendimiento: 875 g (91,9%).

35

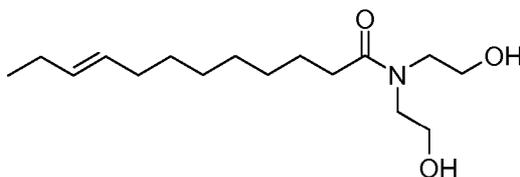
40

C12-30: Amida MEA C12

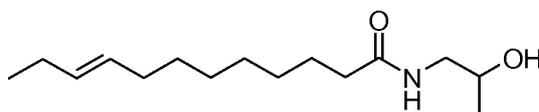
40



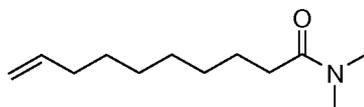
45 Se sigue en general el procedimiento utilizado para producir C10-28 utilizando materia prima éster metílico C12-0 (125,1 g, 0,596 mol), monoetanolamina (37,2 g, 0,608 mol) y metóxido de sodio (2,14 ml de solución al 30% en peso en metanol, 0,011 mol). La espectroscopia de RMN de ¹H indica una conversión razonablemente completa. MEA libre: 0.71%.

C12-31: Amida DEA C12

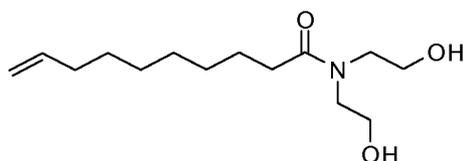
- 5 Se sigue en general el procedimiento utilizado para producir C10-28 utilizando materia prima éster metílico C12-0 (124,7 g, 0,587 mol), dietanolamina (62,9 g, 0,598 mol) y metóxido de sodio (2,14 ml de solución al 30% en peso en metanol, 0,011 mol). El tiempo de reacción se aumenta a 9,5 h a 100 °C. La espectroscopia de RMN de ¹H indica una conversión razonablemente completa. DEA libre: 4,99%.

10 C12-38: Amida MIPA C12

- 15 Se sigue en general el procedimiento utilizado para producir C10-28 utilizando materia prima éster metílico C12-0 (126,7 g, 0,604 mol), monoisopropanolamina (46,3 g, 0,616 mol) y metóxido de sodio (2,17 ml de solución al 30% en peso en metanol, 0,012 mol). La espectroscopia de RMN de ¹H indica que el producto tiene la estructura esperada. MIPA libre: 1,15%.

20 C10-25: Amida DMA C10

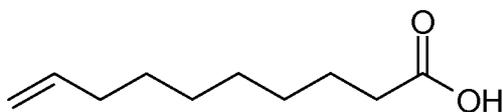
- 25 Un matraz de fondo redondo se carga con materia prima éster metílico C10-0 (235 g) y la mezcla se desgasifica con nitrógeno. Se añade metóxido de sodio (5 g de solución al 30% en metanol) mediante una jeringa y la mezcla se agita durante 5 min. Se añade lentamente dimetilamina (67 g) por medio de un tubo de inmersión subsuperficial. Después de la adición, la mezcla se calienta a 60 °C y se mantiene durante la noche. La amida, C10-25, se recupera mediante destilación al vacío (120 °C, 20 mm de Hg). Rendimiento: 241,2 g (96,3%). Índice de yodo = 128,9 g de I₂/100 g de muestra. RMN de ¹H (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 RMN de ¹H): 0,54%.

30 C10-27: Amida DEA C10

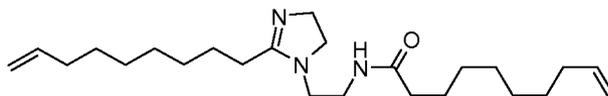
- 35 Se sigue en general el procedimiento utilizado para producir C10-28 utilizando materia prima éster metílico C10-0 (96,8 g, 0,524 mol), dietanolamina (53,2 g, 0,506 mol) y metóxido de sodio (1,68 ml de solución al 30% en peso en metanol, 0,0080 mol). La espectroscopia de RMN de ¹H indica una conversión razonablemente completa. DEA libre: 5,54%.

40 Síntesis de imidazolinas:

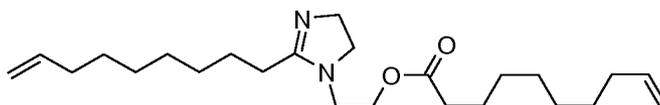
Las imidazolinas se sintetizan a partir de ácidos grasos (C10-36 y C12-39) y DETA o AEEA como se describe a continuación.

C10-36: Ácido graso C10

5 Se carga éster metílico C10-0 (390,2 g) en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador aéreo, y el contenido se calienta a 70 °C. Se añade hidróxido de potasio (solución al 16% en glicerina, 523 g). La mezcla se calienta a 100 °C y se añaden gránulos de KOH adicionales (35,10 g). Después de agitar 17 h, la cromatografía de gases indica una conversión de ~94% en el ácido graso. Se añade KOH adicional (10 g) y se continúa agitando a 100 °C durante 4 h. La conversión por CG es > 97%. La mezcla se agita a 100 °C durante 4 h adicionales, y después se enfría a 80 °C. Se añaden agua (400 ml) y solución de ácido sulfúrico al 30% (500 ml) y la mezcla se agita durante 1 h. A continuación se elimina la fase acuosa. Se añade agua (500 ml) y se continúa con el calentamiento/la agitación (a 80 °C) durante 0,5 h. La fase acuosa, de nuevo, se elimina. El proceso de lavado con agua se repite dos veces más (2 x 500 ml). El producto ácido graso bruto se destila por arrastre de vapor al vacío a 80 °C durante 2 h para eliminar el agua y se utiliza sin purificación adicional. Rendimiento: 357 g.

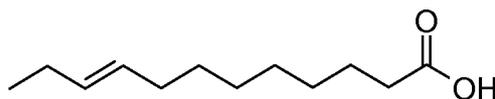
15 C10-12: Amida DETA C10

20 Un matraz de fondo redondo se carga con materia prima ácido graso C10-36 (310 g) y la materia prima se desgasifica con nitrógeno. Se añade dietilentriamina ("DETA," 62,6 g) y la mezcla se calienta de 130 °C a 170 °C durante un periodo de 4 h y se agita (170 rpm) bajo un flujo de nitrógeno (175 ml/min.). Después de 18 h, la valoración revela 0,097 meq/g de ácido graso libre. La temperatura se aumenta a 200 °C durante 4 h. La valoración indica el 96% de cierre de anillo para formar C10-12.

25 C10-15: Éster AEEA C10

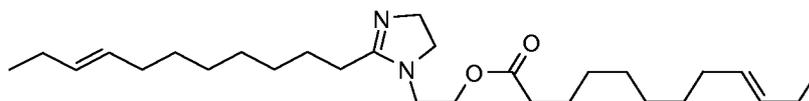
30 Un matraz de fondo redondo se carga con la cantidad requerida de ácido graso C10-36 (117,5 g) y la materia prima se desgasifica con nitrógeno. Se añade 2-aminoetil-etanolamina ("AEEA," 69,5 g) y xileno (20,8 g) y la mezcla se calienta rápidamente a 180 °C. Se elimina agua utilizando una trampa de Dean-Stark y una inyección de nitrógeno subsuperficial (175 ml/min) a presión atmosférica. La mezcla se calienta durante 18 h a 180 °C. Se añade el ácido graso remanente (117,5 g) y la temperatura se aumenta a 190 °C. Después de 6 h, la valoración indica una reacción completa. Rendimiento: 94,6%.

35

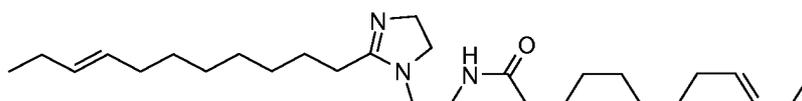
C12-39: Ácido graso C12

40 Se sigue en general el procedimiento utilizado para producir ácido graso C10-36. Así, el matraz se carga con glicerina (749 g) y gránulos de KOH (142 g) y se calienta a 100 °C hasta que se disuelve el KOH. Después de enfriar a 75 °C, se añade éster metílico C12-0 (384 g, 2,084 mol) y la mezcla se calienta a 120 °C. El calentamiento continúa durante 4 h. La CG indica una conversión completa. Después de enfriar a 85 °C, se añade H₂SO₄ al 30% (1000 ml) en una porción. La mezcla de dos fases se agita a 85 °C durante 0,5 h y la fase acuosa se elimina. El ácido graso (C12-39) se lava con agua (3 x 1000 ml) a 85 °C y se seca tal como se ha descrito previamente. Se usa sin purificación adicional. Rendimiento: 346,2 g.

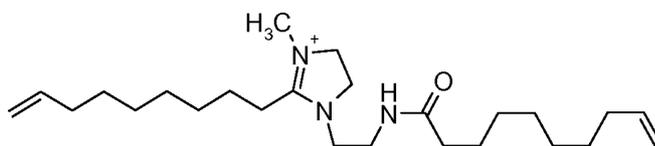
45

C12-15: Éster AEEA C12

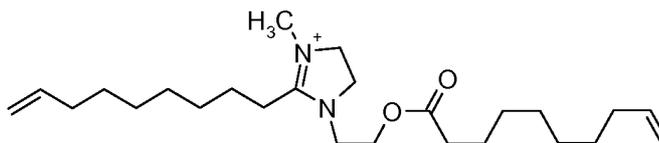
5 Un matraz de fondo redondo se carga con el ácido graso C12-39 (250,0 g) y la materia prima se desgasifica con nitrógeno. Se añade AEEA (63,9 g) y la mezcla se calienta de 130 °C a 170 °C en un periodo de 4 h y se agita (170 rpm) bajo un flujo de nitrógeno (175 ml/min.). Después de 22 h, la valoración de ácido graso libre indica el 93% de conversión a C12-15.

10 C12-12: Amida DETA C12

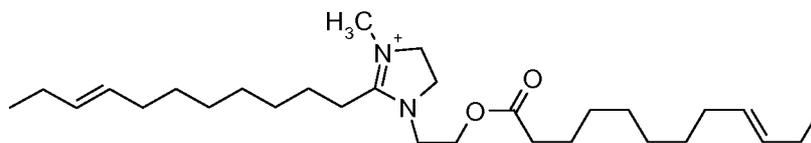
15 Se cargan 9-dodecenoato de metilo ("C12-0," 273,3 g), DABCO (0,3450 g) y DETA (66,48 g) en un matraz de fondo redondo y la mezcla líquida se gasea con nitrógeno (175 ml/min). La mezcla se calienta de 100 °C a 170 °C en un periodo de 2 h a presión atmosférica. Después de 4,5 h a 170 °C, se aplica un vacío (90 mm de Hg) y la mezcla se calienta durante 6 h adicionales. El destilado resultante (44,3 g) incluye aproximadamente 2 g de DETA. Se añade DETA adicional 0(2 g) al reactor y el calentamiento continúa a 170 °C durante 5 h a 400 mm de Hg. La temperatura se eleva a 200 °C con un vacío potenciado (50 mm de Hg). Después de 4 h, no hay destilado. Se añade ácido p-toluenosulfónico (para inducir el cierre del anillo para dar la imidazolina) y la mezcla se vuelve a calentar (200 °C, 50 mm de Hg) durante 22 h. El análisis por valoración muestra que el cierre del anillo es del 81%.

Cuaternización de imidazolinas C10-13:25 Compuesto de amonio cuaternario DETA C10

30 Se carga un matraz de fondo redondo con imidazolina C10-12 (202,1 g), que se desgasifica con nitrógeno y se calienta a 75 °C. Se añade sulfato de dimetilo ("DMS," 60,6 g) por medio de un embudo de adición con enfriamiento para mantener la temperatura de reacción a ~80 °C. Después de completar la adición de DMS, la mezcla se mantiene a 80 °C durante 1 h. Amina libre (mediante valoración con ácido perclórico): 0,067 meq/g. Se añade alcohol isopropílico (IPA) (13,9 g) y la mezcla se calienta a 85 °C durante 1 h para destruir el DMS sin reaccionar.

35 C10-16: Compuesto de amonio cuaternario AEEA C10

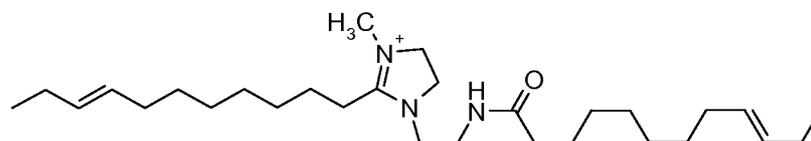
40 Se sigue, en general, el procedimiento utilizado para producir C10-13 con imidazolina C10-15 (109,6 g), DMS (12,15 g) e IPA (6,4 g). Amina libre: 0,08 meq/g.

C12-16: Compuesto de amonio cuaternario AEEA C12

5 Se sigue, en general, el procedimiento utilizado para producir C10-13 con imidazolina C12-15 (112,3 g), DMS (11,0 g) e IPA (6,5 g). Se añade DMS en dos porciones (10,8 g y 0,2 g) con un tiempo total de calentamiento de 3 h a 80 °C. Amina libre: 0,067 meq/g.

C12-13: Compuesto de amonio cuaternario DETA C12

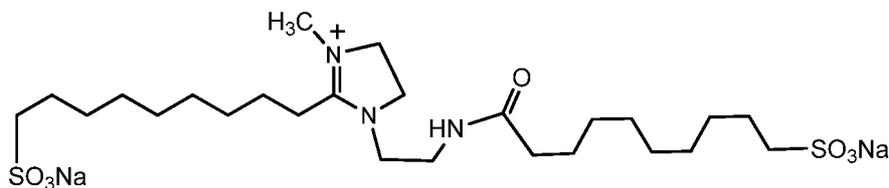
10



15 Un matraz equipado con condensador, entrada de nitrógeno, termopar y puerto para un matraz de adición se carga con imidazolina C12-12 (212,1 g). El contenido se calienta a 80 °C, y se añade DMS (59,3 g) mediante un matraz de adición con un valor de valoración con ácido perclórico (PAT) del compuesto objetivo de 0,065. La temperatura se aumenta a 85 °C, y la agitación continúa durante 1 h. Se retira una muestra y se valora mediante PAT (encontrado: 0,045). Se añade alcohol isopropílico (30,4 g) y la mezcla se agita durante 1 h.

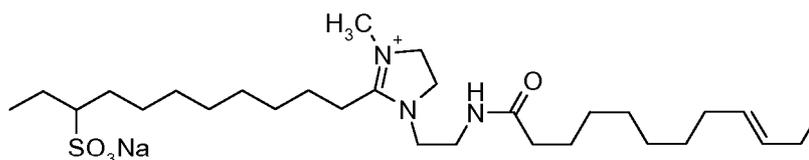
Reacciones de sulfitación: C10-14:

20

Sulfonato de compuesto de amonio cuaternario DETA C10

25 Un matraz de fondo redondo se carga con metabisulfito de sodio (78,48 g) y agua desionizada (176 g). El pH se ajusta a 6,6 con hidróxido de sodio al 50%. La mezcla se calienta a 75 °C y se añaden a la vez alcohol isopropílico (117 g) y peroxibenzoato de t-butilo (TBB, 0,2 ml). Después de 10 min, se añade olefina C10-13 (117,4 g), seguida por el TBB restante (0,58 ml). Después de 1 h, el pH aumenta a 7,7 y se reduce a 6,6 mediante la adición de SO₂ gaseoso. Después de 0,5 h, el pH aumenta a 7,1 y se reduce a 6,5 con SO₂. La mezcla se agita a 75 °C durante 1,5 días, se ajusta el pH dos veces más con SO₂ a 6,5. El espectro de RMN de ¹H muestra la desaparición de las señales de olefina, lo que indica una conversión completa al disulfato.

30

C12-14: Sulfonato de compuesto de amonio cuaternario DETA C12

35

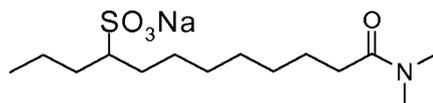
40 Se cargan en un matraz de fondo redondo el compuesto de amonio cuaternario DETA C12 (C12-13, 126,1 g), IPA (126,1 g) y peroxibenzoato de t-butilo (2,5 g). La mezcla se calienta a 75 °C. Se carga una solución de metabisulfito de sodio (37,5 g), sulfito de sodio (7,2 g), agua desionizada (190,0 g) y peroxibenzoato de t-butilo (1,2 g) en un embudo de adición y después se añade gota a gota la mezcla de reacción, que se mantiene a 75 °C durante 16 h.

40

Se elimina IPA por medio de evaporación giratoria. El espectro de RMN de ^1H sugiere una conversión del 75%. El contenido de humedad se ajusta a ~50% mediante la adición de agua. (Nota: la estructura indicada anteriormente sugiere una sulfonación de un único sitio, pero el experto apreciará que por lo menos algo del producto será el resultado de sulfonación en ambos enlaces dobles carbono-carbono.)

5

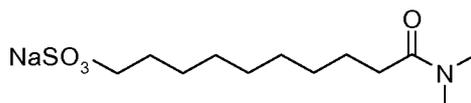
C12-29: Sulfonato de amida DMA C12



10 Se cargan metabisulfito de sodio (43,9 g), sulfito de sodio (1,45 g), alcohol isopropílico (656,5 g), amida C12-25 (101,0 g) y agua (606 g) en un matraz de fondo redondo y el pH se ajusta a 6,5 con producto cáustico. Se añade peroxibenzoato de t-butilo (TBB, 0,43 ml) y la mezcla se calienta a 75 °C. Después de 16 h, la conversión es de aproximadamente el 50% por RMN de ^1H . Se añade más TBB (0,44 ml) y la mezcla se calienta a 75 °C durante 8 h.

15 Después de 2 días a temperatura ambiente, se añade más TBB (0,2 ml) y la mezcla se calienta a 75 °C. El pH (5,8) se ajusta a 7,2 con producto cáustico y después con SO_2 a 7,0. Después de 16 h, la conversión es de aproximadamente el 70%. Se retira IPA y se separan las dos capas resultantes. La fase superior (amida sin reaccionar, ~52 g) se elimina. Un espectro de RMN de la fase del fondo muestra que la relación de producto sulfonato con respecto a la olefina de partida es del 94:6% en moles.

20 C10-26: Sulfonato de DMA C10



25 Se añade gota a gota trióxido de azufre (23,6 g) a amida C10-25 insaturada (48,6 g) en un vaporizador a una velocidad eficaz para mantener la temperatura de reacción entre 35-40 °C. La formación de gases inicial en el espacio de cabeza del reactor es mínima. Aproximadamente a la mitad de la adición de SO_3 , el producto de reacción se vuelve demasiado viscoso como para agitarlo de un modo satisfactorio. El reactor se equipa con una trampa de hielo seco/acetona y el producto se diluye con cloruro de metileno (50 ml) para ayudar a la agitación. La temperatura de reacción se mantiene entre 20 °C-25 °C. Se añade cloruro de metileno adicional (20 ml) durante la adición de SO_3

30 para mantener la fluidez. Al final de la adición, el reactor se purga con nitrógeno durante 5 min. Tiempo total de adición: 45 min. El producto amarillo-marrón (104,76 g) se transfiere a un matraz de fondo redondo y el disolvente se elimina al vacío (-40 °C, 2 h). El ácido sulfónico resultante se digiere a 45 °C durante 30 min. Rendimiento: 71,4 g.

35 Se añade hidróxido de sodio acuoso (75 g de solución al 10,7%) al ácido sulfónico seco. El pH se ajusta cuando sea necesario. Una vez disuelta, la mezcla se transfiere a un matraz equipado con agitación mecánica. Se añaden agua (78,4 g) y NaOH acuoso (24,6 g de solución al 50%). La mezcla se calienta a 95 °C durante la noche, manteniendo un pH = 7 con solución acuosa de NaOH al 50% y después se enfría.

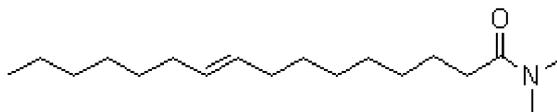
40 Preparación de materia prima 9-hexadecenoato de metilo ("C16-0")



45 Se siguen, en general, los procedimientos del Ejemplo 1A excepto en que se metatetiza de forma cruzada 1-octeno con aceite de soja en lugar de 1-buteno. Los productos de reacción combinados se destilan por arrastre de vapor a continuación tal como se describe en el Ejemplo 1E para eliminar la fracción de hidrocarburos insaturados más volátiles de la fracción de aceite modificado. El procedimiento del Ejemplo 1F se utiliza para convertir la fracción de aceite modificado en una mezcla de ésteres metílicos que incluye 9-hexadecenoato de metilo. Se utiliza destilación fraccionada a presión reducida para aislar el producto deseado, 9-hexadecenoato de metilo, de otros ésteres metílicos.

50

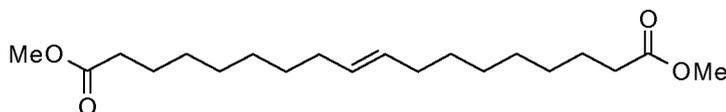
C16-14: Amida DMA C16



- 5 Se carga éster metílico C16-0 (502 g, 1,8 mol) en un recipiente equipado con agitación mecánica, termopar, calibre de vacío y brazo lateral de destilación. El material se calienta a 50 °C y se aplica un vacío completo durante 30 min para secar y desgasificar el sistema. El recipiente se rellena con nitrógeno y se carga metóxido de sodio (solución al 30% en metanol, 20 g) por medio de una jeringa. La mezcla se agita 5 min y después la presión se reduce a aproximadamente -25" Hg. El recipiente se sella bajo vacío estático y se inicia la adición de dimetilamina (DMA) por
- 10 medio de un tubo de inmersión subsuperficial. Cuando la presión en el recipiente se iguala, el brazo lateral de destilación se conecta a una trampa de agua/burbujeador y la carga continúa a presión atmosférica, ajustando la velocidad de adición para minimizar el burbujeo (indicado mediante burbujeo en el depurador). Cuando se ha cargado un ligero exceso de DMA, el recipiente se agita durante 3 h a 60 °C en atmósfera de nitrógeno. El análisis de RMN de ¹H indica el consumo completo del éster metílico, y la mezcla se enfría a temperatura ambiente durante
- 15 la noche. La mezcla se vuelve a calentar a 65 °C y se destila por arrastre de vapor al vacío para eliminar el exceso de DMA y MeOH. Cuando la destilación por arrastre de vapor se completa, el recipiente se rellena con nitrógeno. Se añade HCl en porciones hasta que la tira de ensayo de pH humedecida indica un pH ligeramente ácido. Después de agitar durante 15 min, la mezcla de neutralización se lava con agua (3 x 200 ml), se añade NaCl al 20% según se necesite para facilitar la separación de fases. El producto lavado se calienta a 65 °C y se aplica vacío lentamente para eliminar agua. Cuando se ha completado la destilación por arrastre de vapor, el recipiente se rellena con nitrógeno y el producto de destilación por arrastre de vapor se filtra a través de una almohadilla de gel de sílice sobre una frita de vidrio para eliminar un precipitado fino. El producto permanece turbio, y se diluye con acetato de etilo y se filtra de nuevo a través de una almohadilla de Celite, proporcionando un líquido amarillo claro. Los compuestos volátiles se eliminan mediante un evaporador rotatorio, después a alto vacío, proporcionando dimetilamida C16-14
- 20 como un aceite amarillo claro (509,4 g; 96,8% de rendimiento). El análisis por RMN de ¹H es coherente con la estructura objetivo y muestra un 0,8% de éster metílico remanente. Un análisis adicional muestra: humedad: 0,04%; índice de yodo: 89,3 g I₂/100 g de muestra.

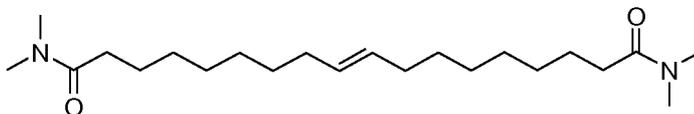
Síntesis de materias primas:

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



- 35 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]diclororutenio(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 < 1 mm de Hg. La mezcla de reacción se deja autometatetizar durante el periodo 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
- 40 80:20 de isómeros *trans/cis* obtenida a partir de la mezcla de reacción. La cristalización proporciona la alimentación de isómeros todo *trans*, "C18-0."

Tabla 2. Autometátesis de 9-dodecenoato de metilo			
Muestra	Carga de catalizador (ppm mol/mol)*	Tiempo de reacción (h)	C18-0 (% de área de CG)
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-dodecenoato de metilo			

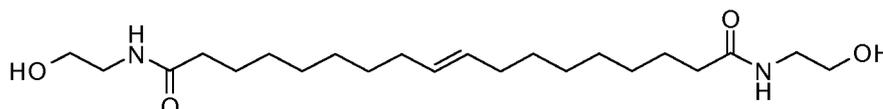
Amidas a partir de diácidos C18:MIX-39: Amida DiDMA C18 (trans/cis 80:20)

5

Un matraz de fondo redondo se carga con éster metílico Mix-0 (250,0 g, 0,73 mol) y la materia prima se calienta a 50 °C. Se añade metóxido de sodio (10 g de solución al 30% en metanol) por medio de una jeringa. El reactor se sella y se establece un vacío estático (-25" de Hg). Se añade dimetilamina (80 g) lentamente por medio de un tubo de inmersión subsuperficial. La temperatura de reacción se aumenta a 55 °C y se mantiene durante ~9 h. Éster residual (por RMN de ¹H): < 0,8%. Se aplica vacío completo para destilar por arrastre de vapor el exceso de metanol y DMA. El catalizador se inactiva mediante la adición de ácido sulfúrico acuoso al 50% (5,4 g). Se aplica vacío para eliminar agua. El producto se diluye en cloroformo y se filtra a través de Celite. Se elimina cloroformo mediante evaporación giratoria y el producto se seca durante la noche a vacío completo. El RMN de ¹H indica una conversión razonablemente completa de grupos de éster metílico en grupos dimetilamida como se evidencia mediante la señal CH₃O- de éster metílico insignificante a aproximadamente 3,6 ppm y los singletes deCH₃ de amida esperados a 2,9-3 ppm.

C18-41: Amida DiMEA C18 (100% trans)

20

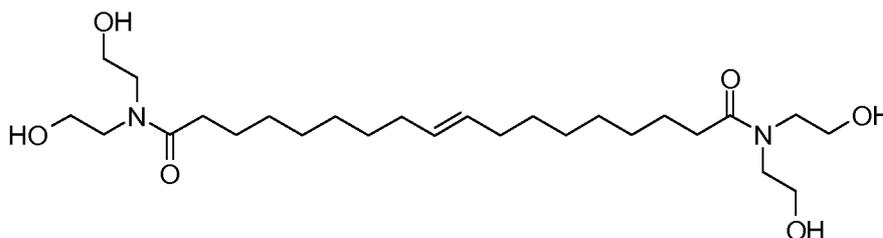


Un matraz de fondo redondo equipado con inyección de nitrógeno, termopar, camisa de calentamiento, agitador y trampa de Dean-Stark se carga con éster dibásico C18-0 (129,9 g, 0,763 mol) y monoetanolamina (47,5 g, 0,778 mol). La mezcla se calienta a 60 °C. Se añade al recipiente metóxido de sodio (2,23 ml de solución al 30% en peso en metanol, 0,012 mol). El reactor se calienta a 70 °C, la temperatura alcanza un máximo de ~90 °C y la mezcla forma una masa sólida. El reactor se calienta a 155 °C y después de que el sólido se funde, el reactor se mantiene a 155 °C durante 1 h. La trampa se retira y se aumenta el vacío gradualmente a 50 mm de Hg en un periodo de 0,5 h y después se mantiene durante 1,5 h. El producto se desmenuza en copos vertiendo la amida fundida en una lámina de película de aluminio, permitiéndola endurecerse, y después se desprende de la película. El RMN de ¹H indica una conversión razonablemente completa. MEA libre (por valoración): 1,70%.

MIX-41: Amida DiMEA C18 (trans/cis 80:20)

El aparato utilizado para producir C18-41 se carga con éster dibásico Mix-0 (129,9 g, 0,760 mol) y monoetanolamina (47,4 g, 0,776 mol). La mezcla se calienta a 150 °C y se mantiene durante la noche. Se añade monoetanolamina adicional (1,0 g) y se hace reaccionar durante 1 h. Tiempo de reacción total: 24 h. Se aplica un vacío completo durante 3,0 h para eliminar metanol residual y el exceso de MEA. El compuesto se desmenuza en copos tal como se ha descrito anteriormente. El RMN de ¹H indica una conversión razonablemente completa. MEA libre: 0,92%.

40

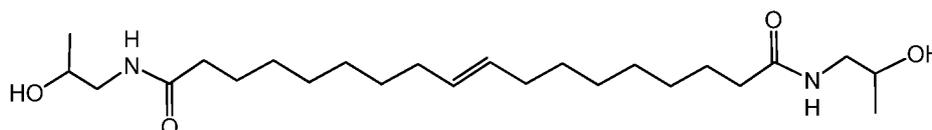
C18-42: Amida DiDEA C18 (100% trans)

Se sigue, en general, el procedimiento utilizado para producir C18-41 seguido de éster dibásico C18-0 (106,1 g, 0,623 mol) y dietanolamina (66,8 g, 0,636 mol). La mezcla se calienta a 60 °C y se añade metóxido de sodio (1,82 ml de solución al 30% en peso en metanol, 0,010 mol). La mezcla se calienta a 100 °C y se mantiene durante 8,5 h. Después de enfriar a 70 °C, se aplica un vacío completo durante 0,5 h para eliminar el metanol residual. El RMN de ¹H indica una conversión razonablemente completa. DEA libre: 6,71%.

MIX-42: Amida DiDEA C18 (trans/cis 80:20)

Se sigue, en general, el procedimiento utilizado para producir C18-42 con éster dibásico Mix-0 (109,7 g, 0,644 mol) y dietanolamina (69,1 g, 0,657 mol). La mezcla se calienta a 100 °C durante 5 h, después se enfría y se destila por arrastre de vapor tal como se ha descrito anteriormente. El RMN de ¹H indica una conversión razonablemente completa. DEA libre: 6,71%.

C18-66: Amida DiMIPA C18 (100% trans)



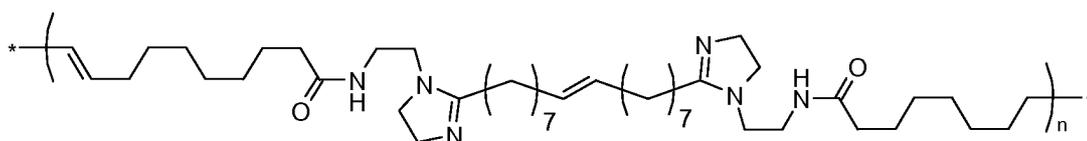
El aparato utilizado para fabricar C18-41 se carga con monoisopropanolamina (54,1 g, 0,720 mol), que se calienta a 80 °C. Se carga éster dibásico C18-0 (120,2 g, 0,706 mol) al reactor por medio de un embudo para polvo mientras se aumenta la temperatura del reactor a 100 °C. Se utiliza una inyección de nitrógeno para ayudar a eliminar el metanol. La temperatura del reactor se aumenta a 130 °C y se mantiene durante 5 h, se deja enfriar, después se vuelve a calentar a 135 °C y se mantiene durante la noche. Después de destilación por arrastre de vapor al vacío, el producto se desmenuza en copos vertiendo la amida fundida sobre una lámina tal como se ha descrito anteriormente. El RMN de ¹H indica una conversión razonablemente completa. MIPA libre: 0,33%.

MIX-66: Amida DiMIPA C18 (trans/cis 80:20)

Se sigue, en general, el procedimiento utilizado para producir C18-66 con éster dibásico Mix-0 (128,1 g, 0,750 mol) y monoetanolamina (57,5 g, 0,765 mol). La mezcla se calienta a 130-135 °C y se mantiene durante la noche. La espectroscopia de RMN de ¹H indica una conversión razonablemente completa. MIPA libre: 0,65%.

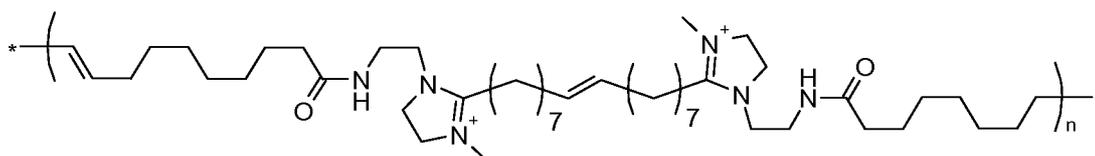
Imidazolinas y derivados a partir de ésteres dibásicos C18:

MIX-21: DiDETA C18 (trans/cis 80:20)



Un matraz de fondo redondo se carga con éster dibásico C18-0 (267 g) y la materia prima se desgasifica con nitrógeno. Se añaden DETA (131 g) y DABCO (0,24 g) y la mezcla se calienta a 140 °C. Se recoge metanol por medio de una trampa de Dean-Stark con inyección de nitrógeno. Después de 18 h, la temperatura de reacción se aumenta a 197 °C durante 4 h. Se aplica vacío (10 mm de Hg) y se añade ácido p-toluenosulfónico (0,5 g). La temperatura se reduce a 175 °C y el vacío se reemplaza por una inyección de nitrógeno. Se continúa con el calentamiento durante 18 h. El análisis por valoración muestra que el cierre de anillo es del 77%.

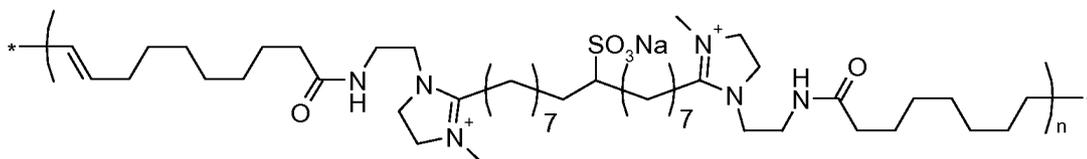
MIX-22: Compuesto de di(amónio cuaternario) DiDETA C18 (trans/cis 80:20)



Se carga Mix-21 (79,5 g) a un matraz equipado con condensador, entrada de nitrógeno, termopar y matraz de adición. La imidazolina se calienta a 65 °C y se añade DMS (35,8 g). Se añade metanol (34 g) para reducir la viscosidad. Después de 2 h, la temperatura se aumenta a 78 °C y se mantiene durante 3 h. La valoración confirma la desaparición de DMS de la mezcla de reacción y el producto deseado con un buen rendimiento.

5

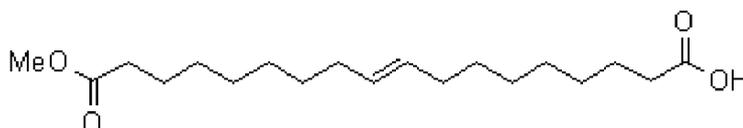
MIX-23: Sulfonato de compuesto de di(amonio cuaternario) DiDETA C18



10 Un matraz de fondo redondo se carga con compuesto de di(amonio cuaternario) Mix-22 (127,9 g), alcohol isopropílico (100 g) y agua (300 g). Se añaden bisulfato de sodio (40,98 g), sulfito de sodio (2,7 g) y peroxibenzoato de t-butilo y la mezcla se calienta a 75 °C y se mantiene durante la noche. El análisis de RMN de ¹H confirma la desaparición completa de los protones de la olefina. El alcohol isopropílico se elimina mediante evaporación giratoria para obtener el producto final.

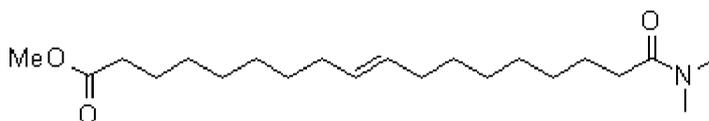
15

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



20 El semiácido/éster Mix-69 se prepara a partir del éster dibásico Mix-0 (utilizado tal como se recibió) tal como se describe en Organic Syntheses: Col. Vol. IV (1963) 635. Así, se añade Mix-0 (1 kg) a metanol (~9 l) y la mezcla se agita mecánicamente. En un recipiente aparte, se disuelve Ba(OH)₂ (274,4 g) en metanol (~4 l), y la solución se añade en porciones en un periodo de 2 h a la solución de diéster agitada, dando como resultado la formación de un precipitado blanco. El sólido se aísla por filtración, se lava varias veces con metanol y se seca al aire. El sólido se transfiere después a un recipiente de reacción de 12 l y se suspende en acetato de etilo (~3,5 l). Se añade HCl (32%, Aldrich, 1248,6 g) en porciones a la suspensión agitada, dando como resultado una disolución del sólido y la formación de una solución transparente. La solución se lava tres veces con agua, y las capas acuosas se retiran y se recogen en una recipiente aparte. Las capas acuosas combinadas se extraen una vez con acetato de etilo y la fase orgánica se combina con la solución de producto lavado. La mezcla se seca (Na₂SO₄), se filtra y se concentra mediante un evaporador rotatorio. Un secado profundo a alto vacío proporciona un sólido ceroso cristalino después de enfriamiento (655 g, ~70% de rendimiento). El análisis del producto (después de derivatización) mediante cromatografía de gases muestra que contiene el 94% de ácido/éster y el 6% de diácido. El RMN de ¹³C cuantitativo muestra una relación isomérica *trans:cis* de 86:14.

35 MIX-59: Amida DMA de éster C18



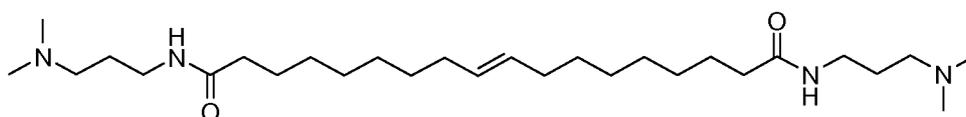
40 El ácido/éster mezclado (Mix-69, 315,2 g) se convierte en el cloruro ácido/éster mediante reacción con un ligero exceso de cloruro de tionilo (SOCl₂, 1,2 eq., 147,5 g) en solución de cloroformo y el producto se aísla mediante la eliminación del disolvente y el SOCl₂ en exceso a presión reducida. El análisis por RMN del producto aislado muestra una conversión esencialmente cuantitativa dando el cloruro ácido/éster y el material se utiliza sin purificación adicional.

45 El cloruro ácido/éster se diluye con CHCl₃ (250 ml) en el mismo recipiente de reacción de 1 l equipado con agitador mecánico, entrada de nitrógeno, brazo de inmersión de acero inoxidable y termopar. La mezcla se calienta a 40 °C y se introduce lentamente dimetilamina (DMA) por medio de una corriente subsuperficial a través del brazo de inmersión de acero inoxidable. Durante la adición, la temperatura aumenta moderadamente y se mantiene a un máximo de 50 °C mediante refrigeración externa según se requiera. La adición de DMA se interrumpe cuando se ha introducido una cantidad ligeramente superior a 2 equivalente molares, y la mezcla se agita a 50 °C durante 1 h. El

50

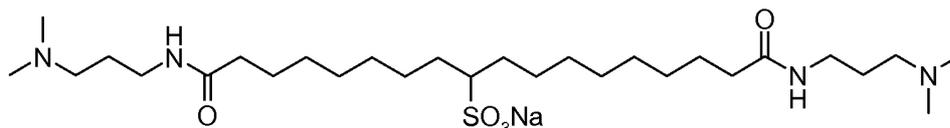
recipiente se equipa después con un brazo lateral de destilación y una trampa enfriada con hielo seco y el exceso de DMA y CHCl_3 se elimina mediante una aplicación suave de vacío. Los compuestos volátiles se condensan en la trampa y el vacío se aumenta gradualmente hasta que se alcanza un vacío completo. Se mantiene el vacío completo durante 30 min, y después el aparato se rellena con nitrógeno. El líquido viscoso oscuro obtenido de esta forma se diluye con acetato de etilo (EtOAc, 500 ml), lo que provoca la precipitación de un sólido fino. El sólido se retira por filtración y el sólido higroscópico se lava con EtOAc adicional (2 x 250 ml). El filtrado rojo oscuro se evapora a sequedad mediante un evaporador rotatorio, proporcionando un aceite rojo oscuro con viscosidad moderada. El aceite se recoge en un volumen equivalente de EtOAc y la solución se filtra a través de una almohadilla de gel de sílice, dando como resultado un aclaramiento del color. El filtrado se evapora después a sequedad mediante un evaporador rotatorio y se seca completamente a alto vacío, proporcionando un aceite rojo (332,1 g; 98,7% de rendimiento). El análisis de RMN de ^1H del producto es consecuente con la estructura objetivo (δ 3,6 ppm, s, 3H, éster $-\text{OCH}_3$; δ 3,0 ppm, 2 s, 6H, amida $\text{N}(\text{CH}_3)_2$). Índice de yodo: 70,7 g $\text{I}_2/100$ g de muestra.

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



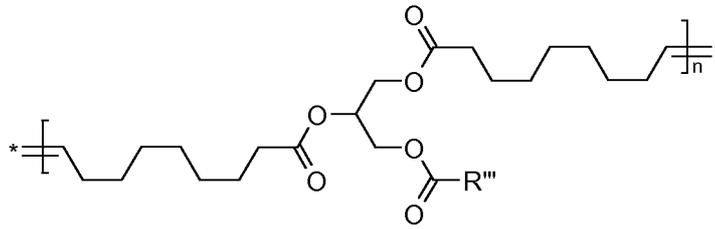
Un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico se carga con diéster C18-0 (545,6 g) y DMAPA (343,3 g). Se conecta una trampa de Dean-Stark y se añade metóxido de sodio (20 g de solución al 30% en peso en MeOH). La temperatura se eleva a 110 °C en un periodo de 1,5 h y se recoge metanol. La temperatura se aumenta a 150 °C gradualmente al ralentizarse la destilación. La mezcla se mantiene a 150 °C durante 6,5 horas y después se enfría a temperatura ambiente. El análisis por RMN de ^1H indica una cantidad insignificante 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 agua desionizada lentamente con agitación vigorosa, con lo que se obtiene como resultado la precipitación de la amida, proporcionando una suspensión. Los sólidos se aíslan mediante filtración al vacío y se lavan con agua. El producto sólido, amida *todo trans* C18-26, se seca al vacío. Rendimiento: 92,2%. El RMN de ^1H (CDCl_3) confirma la formación de la amida, en base a la desaparición del pico de éster metílico a 3,65 ppm y la aparición de las señales de CH_2 de DMAPA a 3,31, 2,12 y 1,62 ppm y la $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ a 2,20 ppm.

C18-68: Sulfonato de amida DiDMAPA C18



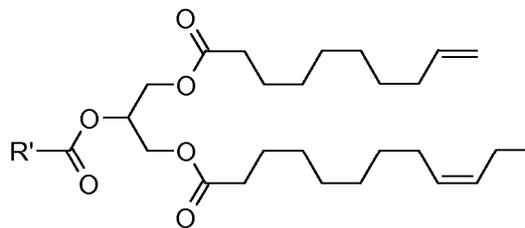
Se añade amidoamina DiDMAPA C18-26 (82,9 g) a alcohol isopropílico (IPA, 500 g) y la mezcla se calienta a 60 °C y se agita, proporcionando una solución homogénea. Se disuelve sulfito de sodio (9,3 g) en agua (250 g), y la solución se añade a la solución de amidoamina. El pH se ajusta de 9,2 a 6,5 con SO_2 gaseoso y se añade peroxibenzoato de t-butilo (TBB, 0,90 ml). La mezcla se agita a 75 °C y se añade más IPA (50 g) para mejorar la solubilidad. Eventualmente, la mezcla se espesa y se añaden más IPA (50 g) y agua (50 g). La mezcla se agita durante la noche. Se añaden agua (75 g) y TBB adicional (0,25 ml) a la mezcla turbia. El análisis por RMN de ^1H después de varias horas indica una conversión del 50%. La mezcla se agita durante la noche y el análisis posterior muestra una conversión del 59%. Se introduce una inyección lenta de O_2 para arrastrar el IPA y la temperatura se aumenta a 80 °C. Después de aproximadamente 6 h, se interrumpe 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 destila por arrastre de vapor proporcionando el sulfonato, C18-68. Humedad: 62,6%; sulfato inorgánico: 7,28%.

Triglicérido modificado basado en aceite de soja ("MTG-0")



5 Se siguen, en general, los procedimientos de los ejemplos 1A y 1E excepto en que se omite el 1-buteno.

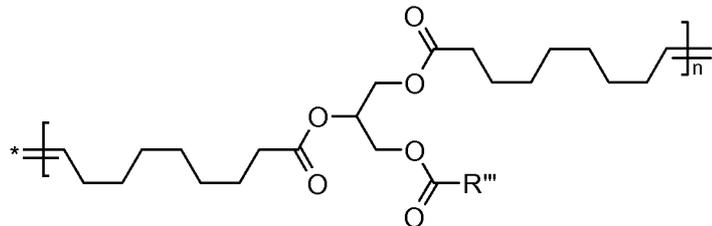
Triglicérido modificado procedente de la metátesis cruzada de aceite de soja y 1-buteno ("UTG-0")



10 Triglicéridos insaturados
(enriquecidos en C10 y C12, que también contienen saturados C16 y C18)

15 Se siguen, en general, los procedimientos de los ejemplos 1A y 1 E para producir UTG-0 a partir de aceite de soja y 1-buteno.

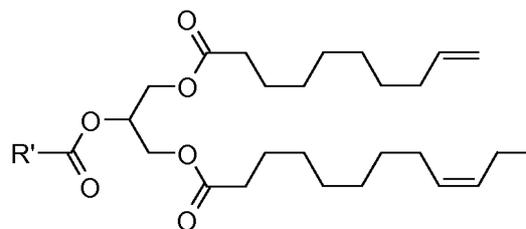
Triglicérido modificado basado en aceite de palma ("PMTG-0")



20 Se sigue el procedimiento utilizado para producir MTG-0, excepto en que se utiliza aceite de palma en lugar de aceite de soja.

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

25



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

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

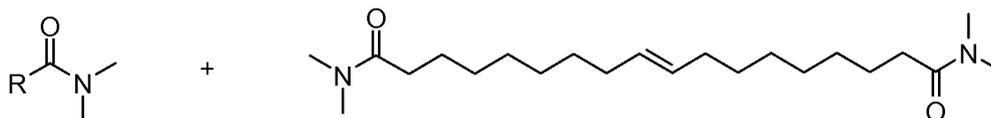
Derivados de materia prima MTG-0

Tabla 3. Resumen de productos triglicéridos modificados				
	Aceite de soja		Aceite de palma	
	Automet. MTG-0	Met. X UTG-0	Automet. PMTG-0	Met. X PUTG-0
Amida DMA	MTG-15	UTG-15	PMTG-15	PUTG-15
Amida DEA	MTG-16	UTG-16	PMTG-16	PUTG-16
Amida MEA	MTG-17	UTG-17	PMTG-17	PUTG-17
Amida MIPA	MTG-18	UTG-18	PMTG-18	PUTG-18

DMA = dimetilamina; DEA = dietanolamina; MEA = monoetanolamina; MIPA = monoisopropanolamina

5 Se preparan amidas grasas a partir de triglicéridos modificados (MTG-0, PMTG-0) o triglicéridos insaturados (UTG-0, PUTG-0). Los detalles de la preparación de los productos MTG (MTG-15, -16, -17 y -18) se muestran más adelante. Los productos PMTG correspondientes se preparan de forma análoga. Los detalles de la preparación de los productos PUTG (PUTG-15, -16, -17 y -18) también se muestran más adelante, y los productos UTG correspondientes se preparan de forma análoga.

10

MTG-15: Amida DMA MTG

15 R = C16, C18 Sat. + Insat.

Un matraz de fondo redondo se carga con MTG-0 (175,0 g, 0,71 mol) y la materia prima se calienta a 60 °C. El reactor se sella y se aplica vacío para secar/desgasificar la materia prima. El reactor se rellena con nitrógeno, y después se añade con una jeringa metóxido de sodio (7,5 g de solución al 30% en metanol). La temperatura del reactor se aumenta a 90 °C. Se establece un vacío estático (-30" Hg) y se añade lentamente dimetilamina (87 g) por medio de un tubo de inmersión subsuperficial. Cuando la presión en el reactor se iguala, se abre por encima de la cabeza al nitrógeno y la temperatura se aumenta a 110 °C durante 3,0 h. El progreso de la reacción se comprueba mediante espectroscopia de infrarrojos (IR). La temperatura se aumenta a 150 °C y se mantiene durante 8,5 h adicionales. El IR indica una reacción razonablemente completa.

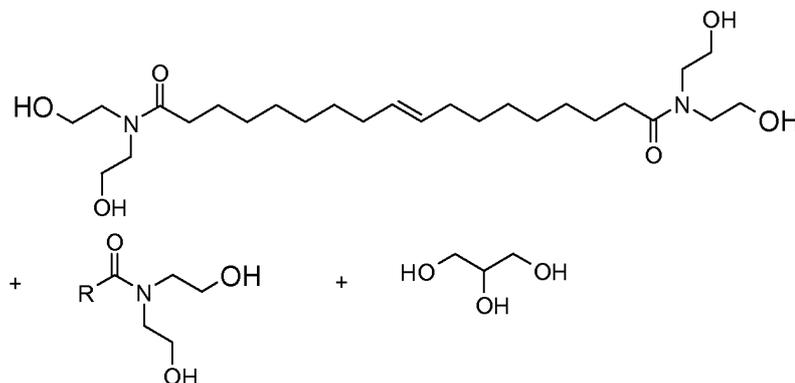
25

El catalizador se inactiva mediante la adición de ácido sulfúrico acuoso al 50% (4,1 g). Se añade agua desionizada (100 ml) y la mezcla se agita vigorosamente durante ~15 min. El contenido del reactor se lava con agua con calor aplicado para ayudar a la fase de separación. Se añade ácido sulfúrico acuoso hasta que se comprueba que la fase acuosa es ácida. También se utiliza solución acuosa de NaCl (20%) para ayudar a la separación de fases. El producto amida se lava dos veces con salmuera acuosa y después se devuelve al recipiente de reacción. El reactor se calienta a 70 °C y se aplica un vacío completo durante 0,5 h para eliminar el agua residual. El producto caliente se filtra después a través de gel de sílice sobre una frita de vidrio.

30

MTG-16 Amida DEA MTG

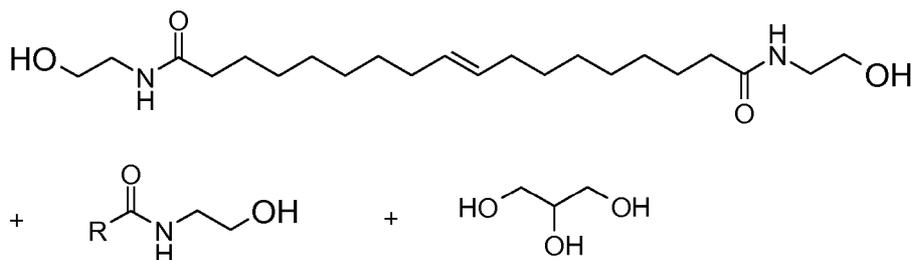
35



R = C16, C18 Sat + Insta

Un matraz de fondo redondo con entrada de nitrógeno, termopar, camisa de calentamiento y agitador se carga con MTG-0 (133,8 g, 0,487 mol) y la materia prima se calienta a 65 °C. Se añade borohidruro de sodio (0,067 g, 0,0018 mol) y el contenido se agita a 65 °C durante 1 h. Se cargan dietanolamina (52,2 g, 0,497 mol) y metóxido de sodio (2,29 ml de solución al 30% en metanol, 0,012 mol) a la mezcla. Después de la adición del catalizador, la reacción se vuelve exotérmica a ~80 °C. Una vez remite la generación de calor, el reactor se calienta a 90-95 °C y se mantiene durante la noche. Se aplica un vacío completo durante 5,0 h. El RMN de ¹H indica una conversión razonablemente completa. DEA libre: 3,89%.

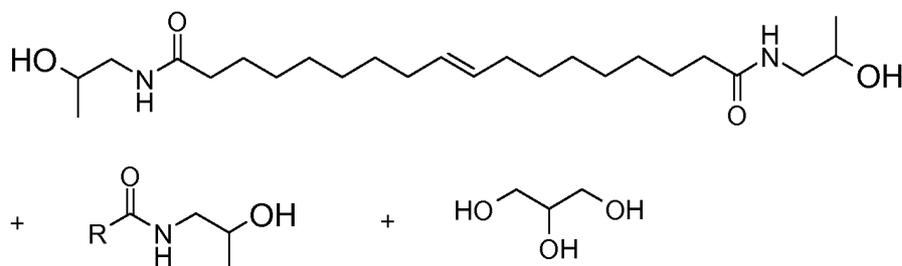
10 MTG-17 Amida MEA MTG



R = C16, C18 Sat + Insat

15 Se sigue, en general, el procedimiento utilizado para producir MTG-16 con MTG-0 (134,2 g, 0,488 mol), borohidruro de sodio (0,067 g, 0,0018 mol), monoetanolamina (30,4 g, 0,498 mol) y metóxido de sodio (2,30 ml de solución al 30% en peso en metanol, 0,012 mol). Se aplicó un vacío completo durante 1,0 h para destilar por arrastre de vapor amina libre residual. El RMN de ¹H indica una conversión razonablemente completa. MEA libre: 0,53%.

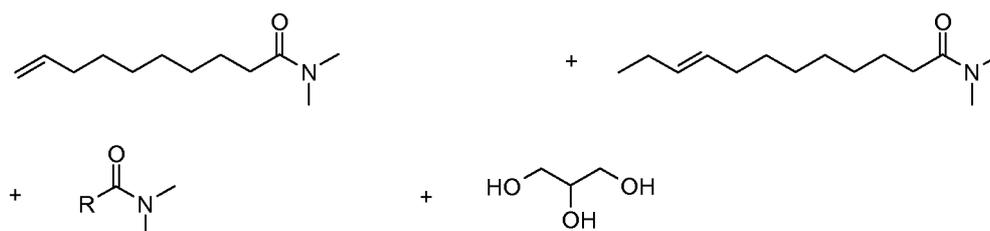
20 MTG-18 Amida MIPA MTG



25 R = C16, C18 Sat + Insat

30 Se sigue, en general, el procedimiento utilizado para producir MTG-16 con MTG-0 (130,5 g, 0,527 mol), borohidruro de sodio (0,065 g, 0,0017 mol), monoisopropanolamina (40,35 g, 0,537 mol) y metóxido de sodio (2,24 ml de solución al 30% en peso en metanol, 0,012 mol). Se aplicó un vacío completo durante 1,0 h para destilar por arrastre de vapor amina libre residual. El RMN de ¹H indica una conversión razonablemente completa. MIPA libre: 0,64%.

PUTG-15: Amida DMA PUTG

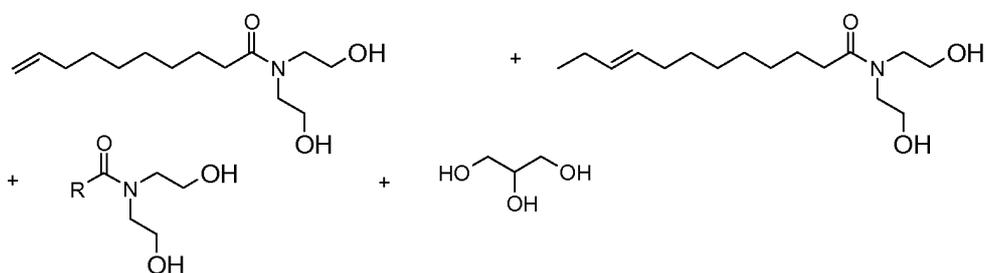


35 R = C16, C18 Sat.

Se sigue, en general, el procedimiento utilizado para producir MTG-15 utilizando PUTG-0 (250,0 g, 0,91 mol), metóxido de sodio (5,0 g de solución al 30% en metanol) y dimetilamina (43 g). Cuando la presión del reactor se iguala, el reactor se abre a nitrógeno por encima de la cabeza y la mezcla se calienta a 80 °C durante la noche. El análisis por IR muestra un remanente de glicérido significativo. La temperatura se aumenta a 120 °C y se continúa con la adición de DMA por medio de una inyección subsuperficial durante ~4 h. La temperatura se aumenta después a 140 °C y se continúa con la adición de DMA durante 2 h. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente. DMA total cargada: 43 g. El reactor se vuelve a calentar a 140 °C y se añade más metóxido de sodio (5 g de solución al 30% en metanol). La adición de DMA continúa durante 2,0 h. La temperatura se reduce a 80 °C y se mantiene durante 7 h.

La mezcla se calienta a 50 °C y se añade agua desionizada (100 ml). El catalizador se inactiva mediante la adición de ácido sulfúrico acuoso al 50% (9,1 g) y la mezcla se procesa como se ha descrito anteriormente. El RMN de ^1H indica una conversión razonablemente completa.

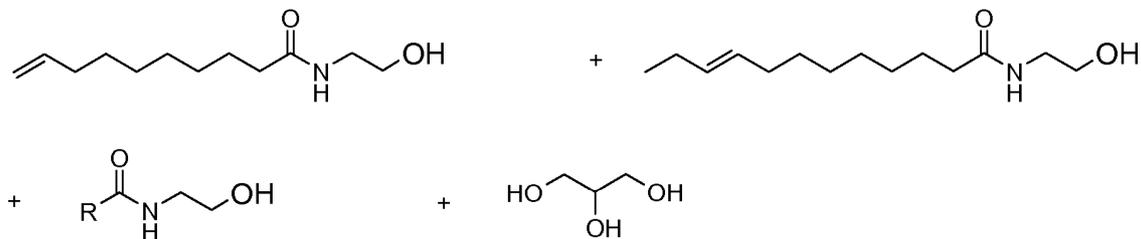
PUTG-16: Amida DEA PUTG



R = C16, C18 Sat.

Se sigue, en general, el procedimiento utilizado para producir MTG-16 con PUTG-0 (133,1 g, 0,484 mol), borohidruro de sodio (0,067 g, 0,0017 mol), dietanolamina (51,9 g, 0,494 mol) y metóxido de sodio (2,28 ml de solución al 30% en peso en metanol, 0,012 mol). El RMN de ^1H indica una conversión razonablemente completa. DEA libre: 2,04%.

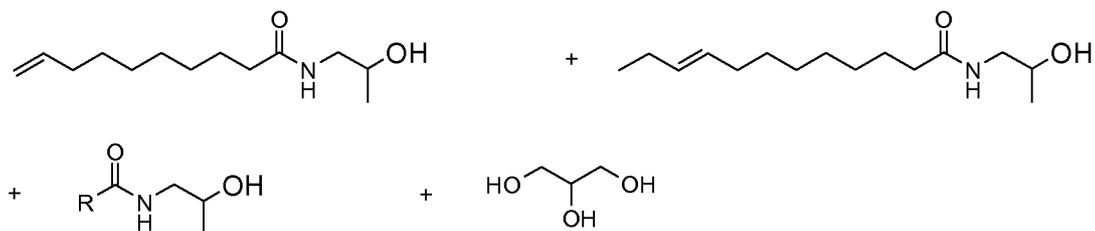
PUTG-17: Amida MEA PUTG



R = C16, C18 Sat.

Se sigue, en general, el procedimiento utilizado para producir MTG-16 con PUTG-0 (136,6 g, 0,497 mol), borohidruro de sodio (0,068 g, 0,0018 mol), monoetanolamina (31,0 g, 0,507 mol) y metóxido de sodio (2,34 ml de solución al 30% en peso en metanol, 0,013 mol). El RMN de ^1H indica una conversión razonablemente completa. MEA libre: 0,96%.

PUTG-18: Amida MIPA PUTG



R = C16, C18 Sat.

5 Se sigue, en general, el procedimiento utilizado para producir MTG-16 con PUTG-0 (136,1 g, 0,495 mol), borohidruro de sodio (0,068 g, 0,0018 mol), monoisopropanolamina (38,0 g, 0,505 mol) y metóxido de sodio (2,34 ml de solución al 30% en peso en metanol, 0,013 mol). El RMN de ¹H indica una conversión razonablemente completa. MIPA libre: 0,90%.

Productos agrícolas: Emulsionantes aniónicos

10 Las muestras de tensioactivos aniónicos contienen una cantidad relativamente elevada de agua (>20%) y se preparan como concentrados de aceite en agua (EW). Estos se analizan frente a controles que contienen un tensioactivo estándar o un blanco. Se formula suficiente como para analizar dos durezas de agua (34 ppm y 1000 ppm) para cada una de las tres muestras.

15 Preparación de la muestra: Se combina piraflufeno (97,8% de actividad, 0,30 g) 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 que se disuelva. En un recipiente aparte 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 que se va a analizar (0,71 g). Si es necesario, la muestra aniónica se funde en un horno a 50-60 °C antes de combinarla con los otros tensioactivos. Cuando se ha disuelto el piraflufeno, se añade la totalidad de la mezcla de tensioactivos y se agita magnéticamente hasta que se vuelva homogénea. Se añade lentamente agua desionizada (0,90 g) con mezclado para evitar la gelificación. Se observan y se registran cambios en la turbidez.

25 Muestra de control 1: Se sigue el mismo procedimiento excepto en que la muestra aniónica se reemplaza por Ninat® 60L (alquilbencenosulfonato de calcio, Stepan, 0,71 g).

30 Muestra de control 2: No se incluye Ninat 60L (o muestra aniónica) y la cantidad de Aromatic 150 se aumenta a 1,08 g.

Prueba de estabilidad en emulsión

35 La norma ASTM E1116-98 (2008) se modifica de la forma siguiente. Se cargan cilindros graduados de 100 ml de fondo plano con agua de 34 ppm o de 1000 ppm (95 ml). Se utiliza una pipeta de Mohr para alimentar concentrado EW a cada cilindro. Los cilindros se tapan y se invierten diez veces, después se dejan en reposo durante 0,5, 1 y 24 h mientras se registra la estabilidad en cada momento como tipo y % de separación.

40 La espontaneidad se registra según los criterios siguientes: (1) mala: nube de emulsión muy fina con separación significativa de gotas de aceite; (2) aceptable: nube de emulsión fina con poca separación de gotas de aceite; (3) buena: la nube de emulsión fina alcanza el fondo del cilindro sin separación de ningún tipo; (4) excelente: la nube de emulsión espesa alcanza el fondo del cilindro sin separación de ningún tipo.

45 Los resultados se proporcionan en la Tabla 4. Las tres muestras indicadas a continuación se calificaron como "buenas", en general como tensioactivo aniónico.

Tabla 4. Rendimiento como emulsionante aniónico: % de separación						
	agua de 34 ppm			agua de 1000 ppm		
	Espont.	1 h	24 h	Espont.	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	4C	4,4 C
C10-14	F+	3C	3,8 C	F+	2,5 C	3C
C12-14	F	4C	4C	F	3C	3,2 C
C18-68	F	3,9 C	5C	F-	3C	4,8 C

"C" denota separación en forma de una crema, no un aceite cremoso o un aceite. "Tr" denota trazas de aceite observadas. "O" denota aceite separado
 "Espont."= espontaneidad, calificada como E (excelente), G (buena), F (aceptable), P (mala).
 Control 1= aniónico nativo; control 2=no emulsionante aniónico.

Productos agrícolas: Emulsionantes no iónicos

Las muestras no iónicas contienen una cantidad reducida de agua (< 1%) y se preparan como concentrados emulsionables (EC) con tres plaguicidas utilizando dos sistemas de disolventes diferentes. En una serie de disolventes aromáticos, la muestra no iónica sustituye al Toximul® 8240 (etoxilato de aceite de ricino, 36 POE, Stepan) y en la serie de disolventes Hallcomid™ (N,N-dimetilcaprilamida/N,N-dimetilcapramida, Stepan) la muestra no iónica sustituye al Ninex® MT-630F. Las cantidades preparadas son suficientes como para analizar dos durezas de agua (34 ppm y 1000 ppm) por cada una de las tres muestras.

10 Serie de disolventes aromáticos

Preparación de la muestra: Se agitan Ninate® 60E (alquilbencenosulfonato de calcio, Stepan) y la muestra de ensayo hasta homogeneidad. Si es necesario, el tensioactivo no iónico se funde en un horno a 50-60 °C antes de su combinación con Ninate 60E. Los controles 1-3 se producen utilizando Toximul 8240 en las cantidades indicadas en lugar de la muestra no iónica.

Formulaciones:

- 20 1. Bifentrina, 240 g/l (2,99 g), Aromatic 100 (ExxonMobil, 8,05 g), Ninate 60E (0,38 g) y muestra no iónica o Toximul 8240 (0,58 g).
- 2. Éster 2,4D, 480 g/l (8,90 g), Exxsol® d-110 (ExxonMobil, 2,50 g), Ninate 60E (0,36 g) y muestra no iónica o Toximul 8240 (0,24 g).
- 25 3. Tebuconazol, 360 g/l (4,45 g), N-metil-2-pirrolidona (6,35 g), Ninate 60E (0,48 g), muestra no iónica o Toximul 8240 (0,72 g).

Serie de disolventes Hallcomid

30 Preparación de la muestra: Los tensioactivos se combinan y se agitan hasta homogeneidad, fundiendo la muestra no iónica si es necesario antes de la combinación. Los controles 1-3 se producen utilizando Ninex MT-630F en las cantidades indicadas en lugar de la muestra no iónica.

Formulaciones:

- 35 1. Bifentrina, 240 g/l (2,99 g), Hallcomid M-8-10 (8,29 g), Ninate 60E (0,09 g), Toximul 8320 (0,22 g), Toximul 8242 (0,29 g) y muestra no iónica o Ninex MT-630F (0,13 g).
- 40 2. Diéster 2,4-D, 480 g/l (8,90 g), Hallcomid M-8-10 (2,38 g), Ninate 60E (0,09 g), Toximul 8320 (0,22 g), Toximul 8242 (0,29 g) y muestra no iónica o Ninex MT-630F (0,13 g).
- 3. Tebuconazol, 360 g/l (4,45 g), Hallcomid M-8-10 (6,83 g), Ninate 60E (0,09 g), Toximul 8320 (0,22 g), Toximul 8242 (0,29 g) y muestra no iónica o Ninex MT-630F (0,13 g).

45 Análisis de la estabilidad en emulsión

La norma ASTM E1116-98 (2008) se modifica de la forma siguiente. Se cargan cilindros graduados de 100 ml de fondo plano con agua de 34 ppm o de 1000 ppm (95 ml). Se utiliza una pipeta de Mohr para alimentar concentrado EW a cada cilindro. Los cilindros se tapan y se invierten diez veces, después se dejan en reposo durante 0,5, 1 y 24 h mientras se registra la estabilidad en cada momento como tipo y % de separación. La espontaneidad se evalúa tal como se describe para el análisis de emulsionantes aniónicos.

Los resultados con ambos sistemas de disolventes se proporcionan en la Tabla 5. En base a los resultados de ensayo totales, C10-27 se califica como "bueno" como tensioactivo no iónico.

55

Tabla 5. Rendimiento como tensioactivo no iónico							
	plaguicida	agua de 34 ppm			agua de 1000 ppm		
		Espon.	1 h	24 h	Espon.	1 h	24 h
<i>Disolvente aromático</i>							
Control 1	Bifentrina	G	2,5 C	3 C, 1 CO, 1 O	G	2C	2 C, 1 CO, 1 O
	2,4-D	F	2,5 O	50	F	4,8 O	50
	Tebucon.	F	1,6 C	3 C, 2 OC	G	1,8 C	1,5 C, 2,5 OC
C10-27	Bifentrina	P	3 C, 1 O	5 C, 3 O	P	13 C	11 C, 2 O

ES 2 623 543 T3

	2,4-D	P	1 O	Tr C, 4 O	P	4 CO	1 CO, 4,5 O
	Tebucon.	P	2 OC	3 CO	P	2,8 OC	3 CO
<i>Disolvente de Hallcomid</i>							
Control 2	Bifentrina	G	6 OC	60	G	6 OC	60
	2,4-D	F	5 C	9,8 C	F	5,5 C	9,5 C
	Tebucon.	G	1 C	4C	G	1 C	4 C, 4 CO
C10-27	Bifentrina	F	11.5 C	3 CO, 2 O	F	9 CO	3 CO, 2 O
	2,4-D	F	6C	9C	F	7C	8,5 C
	Tebucon.	F	2C	5 OC	F	2C	1 O, 4 OC
<p>Espontaneidad: G=buena; F=aceptable; P=mala. Apariencia: C=cremosa; CO=aceite cremoso; O=aceite; OC=crema oleosa; S=sedimento; FS=sedimento en copos; OS=sedimento oleoso; Tr=trazas.</p> <p>Números y cantidades en ml.</p> <p>El control 1 reemplaza la muestra de ensayo por etoxilato de aceite de ricino (POE: 36).</p> <p>El control 2 reemplaza la muestra de ensayo por etoxilato de ácido graso (POE: 30)</p>							

Selección de dispersantes agrícolas:

- 5 El potencial de una composición para su utilización como dispersante agrícola se evalúa mediante su rendimiento con cinco ingredientes con actividad plaguicidas típicos: atrazina, clorotalonilo, diurón, imidacloprid y tebuconazol. El rendimiento de cada muestra de dispersante se evalúa en comparación con cinco dispersantes Stepsperse® estándar: DF-100, DF-200, DF-400, DF-500 y DF-600 (todos productos de Stepan Company), y cada uno se analiza opcionalmente con y sin un agente de humectación no iónico o aniónico.
- 10 Se prepara una muestra para el proceso de selección como se muestra a continuación para cada producto activo. Se incluyen o se excluyen del proceso de selección, según se precise, agentes humectantes, arcillas y diversos aditivos. El porcentaje en peso del plaguicida ("material técnico") en la formulación depende del nivel de actividad deseado del producto final. El nivel de actividad elegido es similar a otros productos presentes en el mercado. Si es un ingrediente activo nuevo, entonces se utiliza el nivel de actividad más elevado.
- 15 Las muestras se evalúan en aguas de distintas durezas, en este caso 342 ppm y 1000 ppm. Las evaluaciones iniciales se realizan a temperatura ambiente. Pueden evaluarse otras temperaturas si se desea. El agua de 342 ppm se produce disolviendo cloruro de calcio anhidro (0,304 g) y hexahidrato de cloruro de magnesio (0,139 g) en agua desionizada y diluyendo a 1 l. El agua de 1000 ppm se produce de forma similar utilizando 0,89 g de cloruro de calcio y 0,40 g de hexahidrato de cloruro de magnesio.
- 20 Se mezclan material técnico (60-92,5% en peso), agente humectante (0,5-1,0% en peso cuando se utiliza), sílice (0,5-1,0% en peso) y arcilla (hasta el total) en un recipiente adecuado. La mezcla se muele hasta un tamaño de partícula de por lo menos un $d(90) < 20 \mu$ utilizando un martillo y molinos de aire/chorro según sea necesario. Se añade dispersante de ensayo (0,1 g) a agua de ensayo (50 ml) en un recipiente y se agita 1-2 min. El polvo molido que contiene el material técnico (1,0 g) se añade a la solución de dispersante y se agita hasta que todo el polvo esté húmedo (2-5 min.). La mezcla se transfiere a un cilindro de 100 ml utilizando agua de ensayo para enjuagar el recipiente y después se diluye hasta completar el volumen. El cilindro se tapa y se invierte diez veces, después se deja en reposo. La inspección visual se realiza a $t = 0,5, 1,0, 2,0$ y 24 horas y la cantidad de sedimento observada (en ml) se registra. Traza de sedimento = "Tr" (véanse las Tablas 7 y 8).
- 25 Los resultados generales frente a los controles se resumen en la Tabla 6, cuatro amidas tienen un rendimiento por lo menos tan bueno como los controles. En la Tabla 7 (agente de humectación incluido) y en la Tabla 8 (sin agente de humectación) se comunican detalles de los ensayos individuales.
- 35

Tabla 6. Rendimiento como dispersante agrícola		
Muestra		Calificación
C12-13		Superior
C10-13		Bueno
C12-16		Bueno
Mix-22		Bueno
Control		Bueno

Tabla 7. Análisis de dispersantes agrícolas: Agente humectante no iónico o aniónico incluido

Resultados de sedimentación a 1 h; 24 h (ml)						
Agua de ensayo, ppm	DF-200	DF-500	C10-13 (+ aniónico)	C12-13 (+ aniónico)	C12-16 (+ no iónico)	Mix-22 (+ aniónico)
Diurón	0,25-0,5; 1	Tr; 1	0,25-0,5; 1	0,5-1; 1		0,5-0,75; 1,5
Clorotalonilo	0,5-1; 1-1,25	2-2,5; 2	5; 1,75-2	0,5-1; 1		0,5; 1,0
	0,25; 1,5	Tr; 1,25	0,5-0,75; 1-1,5	0,5-1; 1		1,25; 2,5
Imidacloprid	Tr; 1,75	5; 3,5	0,25-0,5; 1,5-1,75	1; 1	0,5-1; 1-1,25	1,25; 2,5
	Tr; 1-1,5	Tr; 1,5-2	3-3,25; 2-2,25	1; 2		0,75-1; 2,25
Tebuconazol	Tr; 2	1-1,5; 3	3; 2,5	1; 2		0,75; 2,0
	0; 1	Tr; 1	0; 0,5	0,5; 1		0,25-0,5; 1,0
Atrazina	0,5-1; 3,5-4	12; 5	0; 1	0,5-1; 1-1,5		0,25; 1,5
	Tr; 1	Tr; 1	0,25-0,5; 1	Tr; 1		0,75-1; 1,5
Clasificación en el presente documento	Tr; 2	7; 4	0,25-0,5; 1,75-2	Tr-0,25; 1		0,25-0,5; 1,25
	control	control	buena	superior	buena	buena

Tabla 8. Análisis de dispersantes agrícolas: Sin agente humectante

Resultados de sedimentación a 1 h; 24 h (ml)						
	Agua de ensayo, ppm	DF-200	DF-500	C12-13	C12-16	
Diurón	342	1; 2	0,5; 1-1,5	1; 1,25-1,5	0,5-0,75; 1-1,25	
	1000	1; 2-2,5	0,5-0,75; 2	1; 1,5-1,75	0,75-1; 1-1,25	
Clorotalonilo	342	0,25; 1-1,25	0,25; 1-1,25	0; 0,5-0,75	6; 5	
	1000	0,25-0,5; 1,25-1,5	2; 3	0; 0,75-1	5; 4	
Imidacloprid	342	Tr; 1-1,5	0,5-1; 2	0,25-0,5; 1	1,5-2; 2	
	1000	Tr; 1-1,5	0,5-1; 2	1; 1-1,5	0,75-1; 1,25	
Tebuconazol	342	Tr; 1,25	Tr; 1,5	1; 1-1,25	0,25; 2-2,25	
	1000	Tr; 3	Tr; 3	10,5; 1-1,25	0,75-1; 3	
Atrazina	342	Tr-0,25; 1-1,5	0,5; 1	1; 1	1; 2-2,25	
	1000	Tr-0,25; 1-1,5	6; 3	1; 1-1,25	4; 4	
Clasificación en el presente documento		control	control	superior	para atrazina y	

Ensayo de formulación de herbicida hidrosoluble

Los tensioactivos candidatos para aplicaciones de herbicidas hidrosolubles se examinan como reemplazo para la porción de mezcla aniónica, no iónica o aniónica/no iónica y se comparan con un patrón de coadyuvante industrial conocido para su uso en paracuat, una formulación concentrada de herbicida hidrosoluble. Se realiza un ensayo de dilución estándar mediante el que los concentrados se diluyen en agua para determina si la solubilidad es completa.

Control El paracuat (9,13 g del material activo al 43,8%) se añade a un vial de vidrio de 20 ml. Se añade un coadyuvante de paracuat industrial conocido (2,8 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 s. Se añade agua desionizada (8,07 g) y el mezclado continúa durante 30 s. Se añade agua de 342 ppm estándar (47,5 ml) a un cilindro de Nessler de 50 ml, que se tapa y se equilibra en un baño de agua a 30 °C. Una vez se ha equilibrado el agua de ensayo, el paracuat formulado (2,5 ml) se añade mediante una pipeta al cilindro. El cilindro se tapa y se invierte diez veces. La solubilidad se registra como completa o incompleta. Los cilindros se dejan en reposo y la cantidad (en ml) y el tipo de separación se registran después de 30 min, 1 h, 2 h y 24 h. Los resultados del análisis de solubilidad se muestran en la Tabla 9 siguiente.

Muestra de ensayo aniónico: Se añade paracuat (4,57 g de material activo al 43,8%) a un vial de vidrio de 20 ml. Se añade un tensioactivo de etoxilato de alquilfenol de ocho a diez moles (0,7 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 s. Se añade la muestra de ensayo (0,7 g) y el mezclado continúa durante 30 s. Se añade agua desionizada (4,03 g) y el mezclado continúa durante 30 s. Se añade una muestra de 2,5 ml del paracuat formulado a 47,5 ml de agua de 342 ppm de dureza y el análisis continúa tal como se ha descrito anteriormente para la muestra de control.

Muestra de ensayo no iónica: Se añade paracuat (4,57 g de material activo al 43,8%) a un vial de vidrio de 20 ml. La muestra de ensayo (0,7 g) se añade y se mezcla vigorosamente durante 30 s. Se añade alquilbencenosulfonato lineal de sodio ("NaLAS", 0,7 g) y el mezclado continúa durante 30 s. Se añade agua desionizada (4,03 g) y el mezclado continúa durante 30 s. Se añade una muestra de 2,5 ml del paracuat formulado a 47,5 ml de agua de 342 ppm de dureza y el análisis continúa tal como se ha descrito anteriormente para la muestra de control.

Muestra de ensayo (aniónico/no iónico) de coadyuvante: Se añade paracuat (4,57 g de material activo al 43,8%) a un vial 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 el mezclado continúa durante 30 s. Se añade una muestra de 2,5 ml del paracuat formulado a 47,5 ml de agua de 342 ppm de dureza y el análisis continúa tal como se ha descrito anteriormente para la muestra de control.

35 Criterios para la solubilidad de la emulsión: Las muestras de ensayo deberían ser tan buenas o mejores que el control sin ningún tipo de separación después de una hora. Tres muestras de ensayo tienen un rendimiento tan bueno o mejor que el control en el ensayo de estabilidad en emulsión. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9: Formulación de herbicida hidrosoluble										
Estabilidad en emulsión, separación en ml										
	Aniónica			No iónica			Adyuvante			Calificación
muestra de ensayo	sol	1 h	24 h	sol	1 h	24 h	sol	1 h	24 h	
C10-14	S	0	0	D	Tr	Tr	S	0	0	buena
C10-26	S	0	0	D	0.5	0.5	S	0	0	buena
C12-29	S	0	0	D	0.5	0.5	S	0	0	buena
D=dispersable; S=soluble; I=insoluble; Tr=traza										
Resultado del control: Solubilidad: D; 1 h: 0 ml; 24 h: Tr.										

Análisis de disolvente agroquímico: Solubilidad del compuesto activo

La fuerza como disolvente de disolventes agroquímicos potenciales se evalúa identificando el nivel de solubilidad de cuatro plaguicidas estándar en el disolvente en porcentaje en peso: ácido 2,4-D, imidacloprid, trifluralina y tebuconazol. El ensayo se realiza utilizando un vial de 4 ml con un agitador magnético de lámina de vidrio y una muestra pesada con precisión de 2 a 2,2 g de disolvente. 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; trifluralina: 0,5 g; tebuconazol: 0,3 g. El disolvente y el compuesto activo plaguicida se combinan, se dejan mezclar durante 1 h a temperatura ambiente y después se inspeccionan para determinar la presencia de material activo sin disolver. Se añade material activo adicional en incrementos apropiadamente pequeños hasta que ya no se disuelve completamente. Después, la mezcla se agita durante 24 h a temperatura ambiente, y si el compuesto activo se ha disuelto completamente, se añade ingrediente activo adicional y la mezcla se agita durante 24 h adicionales a temperatura ambiente. Se registra la solubilidad en porcentaje y se compara el rendimiento con el de un disolvente agrícola estándar.

Cuando se sigue el procedimiento descrito anteriormente, las cinco composiciones de amida tienen un rendimiento tan bueno como el control en este ensayo, y una (Mix-59) tiene un rendimiento superior, como se indica en la Tabla 1 siguiente.

Muestra	Calificación
C10-25	Bueno
C12-25	Bueno
C16-14	Bueno
Mix-59	Superior*
MTG-15	Bueno*
UTG-15	Bueno
Controles	Bueno

* Solidifica alrededor de la temperatura ambiente

5

Los resultados detallados se muestran en la Tabla 11, a continuación:

Disolvente	Ácido 2,4-D	Imidacloprid	Trifluralina	Tebuconazol
C10-25	47,3	3,0	66,0	35,3
C12-25	41,7	2,0	61,5	31,2
C16-14	36,1	1,1	51,3	24,4
Mix-59 (1:1 con control)	42,3	2,1	60,6	31,8
MTG-15	33,6	1,0	44,4	23,6
UTG-15	38,0	1,0	58,5	24,6
palmitato/oleato de metilo	11,5	0	45,0	4,5
dimetilamida C ₁₂ -C ₁₄	38,2	1,9	64,0	32,2
N,N-dimetilcapramida	42,7	4,0	67,1	38,0
laurato 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 de limpieza para superficies duras: Desengrasantes acuosos

10

Este ensayo mide la capacidad de un producto limpiador para eliminar una suciedad de grasa de una baldosa de vinilo blanca. El ensayo es automatizado y utiliza un aparato para determinar la capacidad de lavado en línea recta de Gardner. Se utilizan una cámara y una iluminación controlada para grabar un vídeo en vivo del proceso de limpieza. La máquina utiliza una esponja humedecida con una cantidad conocida de producto de ensayo. Cuando la máquina frota la esponja a lo largo de la baldosa del suelo, el vídeo graba el resultado, a partir del cual puede determinarse un porcentaje de limpieza. Se producen un total de 10 lotes utilizando formulación de ensayo diluida 1:32 con agua y se calcula la limpieza de cada uno de los lotes 1-10 para proporcionar un perfil de la eficacia de limpieza del producto. La muestra de ensayo se utiliza como un componente de diferentes formulaciones de control en función de si es aniónica, anfótera o no iónica.

15

20

Muestras de ensayo aniónicas:

se prepara un limpiador multiuso diluible neutro a partir de propilenglicol-n-propiléter (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 si existe un 100% de material activo) y agua desionizada (hasta 100,0 g de solución). La muestra de control para ensayo aniónico reemplaza la muestra de ensayo por Stepanol® WA-Extra PCK (laurilsulfato de sodio, Stepan, 1,0 g, material activo nominalmente al 30%).

25

Muestras de ensayo no iónicas y anfóteras:

Se prepara un limpiador multiuso diluible neutro a partir de propilenglicol-n-propiléter (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 si existe un 100% de material activo) y agua desionizada (hasta 100,0 g de solución). La muestra de control para el ensayo no iónico/anfótero reemplaza la muestra de ensayo por Bio-Soft® EC-690 (alcohol etoxilado, Stepan, 1,0 g, material activo nominalmente al 90%).

30

35

Composición de la suciedad (a partir del procedimiento de Gardner ASTM D4488-95):

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

	% promedio limpio después de 2, 4, 6, 8 o 10 pasadas				
	2	4	6	8	10
Control 1	52,4	59,0	62,5	62,8	63,9
Control 3	54,6	61,4	64,3	68,4	72,2
Control 5	50,8	59,2	63,9	65,3	67,1
Control 6	51,2	57,6	62,7	62,6	66,0
Control 7	52,3	56,0	61,5	64,3	65,0
Control 18	62,2	67,6	70,4	71,7	71,7
Control 20	65,0	70,7	72,2	73,7	74,0

Muestras no iónicas (o de carga neta neutra) o anfóteras								
Muestra	Con. #	Clase de compuesto	% promedio limpio					Calificación
			2	4	6	8	10	
C12-14	1	Sulfonato de compuesto de amonio cuaternario DETA	58,0	65,7	68,5	69,0	69,4	superior
C10-14	6	Sulfonato de compuesto de amonio cuaternario DETA	59,0	65,2	65,6	67,7	67,4	igual
C10-27	7	Amida DEA	53,9	56,0	58,4	62,0	65,2	igual
C12-31	5	Amida DEA	57,3	64,2	67,1	69,0	69,6	igual
Mix-23	20	Sulfonato de compuesto de di(amonio cuaternario) diDETA C18	58,9	68,2	69,0	71,0	71,2	igual
Mix-42	18	Amida diDEA C18	65,6	66,6	70,8	71,5	73,3	igual
Muestras aniónicas								
C10-26	3	Sulfonato de amida DMA	53,2	57,0	61,7	65,4	66,9	igual

15 La tabla 13 muestra los resultados de seis muestras de ensayo no iónicas o anfóteras (sulfonatos de compuesto de amonio cuaternario y amidas) y una muestra aniónica (un sulfonato de amida) que tuvo un rendimiento tan bueno o mejor que el control en el ensayo de capacidad de lavado en línea recta de Gardner. Las operaciones de control se resumen en la Tabla 12.

Formulaciones de desengrasante industrial

20 Este ensayo mide la capacidad de un disolvente para limpiar una suciedad de grasa de una baldosa de vinilo blanca. La suciedad es la misma que se utiliza en el procedimiento de Gardner ASTM D4488-95 A5, solo que aplicada a la baldosa con un cepillo. El ensayo consiste en disponer una gota del disolvente de ensayo sobre la baldosa ensuciada, esperar 10 segundos (muestras puras), o 30 segundos (diluidas), después añadir una segunda gota adyacente a la primera, esperar el tiempo prescrito, añadir una tercera gota, etc. Después de unos pocos minutos se detiene el goteo y la baldosa se enjuaga, se fotografía y se evalúa para determinar la limpieza frente al control, puro y diluido en una formulación.

25 Las muestras puras se analizaron frente a Steposol® M8-10, una mezcla de N,N-dimetilcapramida y N,N-dimetilcaprilamida, producto de Stepan.

30 Se prepararon muestras diluidas a partir de compuestos activos de ensayo (5,0 g), Ammonyx® LMDO (óxido de lauramidopropilamina, producto de Stepan, 10,0 g) y agua desionizada (c.s. hasta 100 g). En el control para las muestras diluidas se reemplazan los compuestos activos de ensayo por Steposol M8-10 (5,0 g).

35 Los resultados se muestran en la Tabla 14. En general, las amidas C₁₀-C₁₂ superaron al control como un disolvente desengrasante cuando se analizaron tanto puras como diluidas.

Muestra	Clase de composición	Pura	Diluida
C10-25	Amida DMA	superior	superior
C 12-25	Amida DMA	igual	superior

Cuidado personal: Aplicación de producto de limpieza

5 Se utilizaron ensayos de viscosidad y de espuma de agitación mecánica para evaluar el valor probable de un tensioactivo particular como tensioactivo secundario en aplicaciones de producto de limpieza para el cuidado personal.

Todos las muestras experimentales se evaluaron para determinar su rendimiento frente al control (cocamida MEA).

10 Se generaron curvas de viscosidad preparando soluciones acuosas diluidas del material de ensayo o el control (contenido de compuesto activo: 1,5%) con lauriléter (1)-sulfato de sodio activo al 12% (1) (SLES-1), después se midió la viscosidad por medio de un viscosímetro Brookfield DV-1+. Se añade gradualmente cloruro de sodio (1-3% en peso) y la viscosidad se registra como función del aumento de la concentración de NaCl. Un resultado "bueno" es una curva que muestra una formación de viscosidad comparable a la muestra de control. Una calificación "superior" indica que la muestra forma viscosidad de forma sustancialmente más rápida que el control.

15 Las propiedades de espumado se evalúan utilizando un ensayo de espuma de agitación mecánica. Se preparan soluciones acuosas compuestas por SLES-1 activo al 12% y el material de ensayo o control (amida activa al 1,5%). Se preparan a continuación soluciones de muestra calculadas en material activo tensioactivo total al 0,2% a partir de soluciones acuosas utilizando agua corriente a 25 °C. Se transfiere una porción de 100,0 g de la solución cuidadosamente a un cilindro graduado de 500 ml. Se añade aceite de ricino (2,0 g). El cilindro se tapa y se invierte mecánicamente diez veces, después se deja en reposo durante 15 s. Se registra la altura de la espuma. Después de 5 min, se registra de nuevo la altura de la espuma. El experimento se repite sin el aceite de ricino. En una serie de experimentos, la base de producto de limpieza contiene SLES-1 tanto en las operaciones experimentales como de control. En una segunda serie de experimentos, la base de limpiador contiene otro disolvente aniónico ampliamente utilizado, es decir, una mezcla de metil-2-sulfolaurato de sodio y 2-sulfolaurato de disodio, en lugar de SLES-1. Un resultado "bueno" se registra cuando la solución que contiene el material de ensayo da como resultado alturas de espuma que se encuentran en un intervalo de +/- 25 ml de las operaciones de control. Resultados > 25 ml del control obtienen una calificación de superior; los resultados < 25 ml del control se califican como inferiores.

30 Catorce materiales de ensayo, identificados en la Tabla 15, muestran un rendimiento general bueno tanto en ensayos de viscosidad como de espuma.

Resultados del ensayo de viscosidad y de espuma con agitación						
Muestra	Formación de viscosidad	Ensayos de espuma		Muestra	Formación de viscosidad	Ensayos de espuma
C12-25	Superior	Bueno		PMTG-16	Buena	Bueno
C12-30	Buena	Bueno		PMTG-17	Buena	Bueno
C12-31	Inferior	Bueno		PMTG-18	Buena	Bueno
C12-38	Buena	Bueno		PUTG-15	Buena	Bueno
C16-14	Buena	Bueno		PUTG-17	Buena	Bueno
MTG-15	Inferior	Bueno		PUTG-18	Buena	Bueno
MTG-16	Inferior	Bueno				
MTG-17	Buena	Bueno		Control	Buena	Bueno

Control = cocamida MEA

35 Cuidado personal/Jabón de manos antibacteriano:

Procedimiento para determinar la prestación de mejora del espumado

40 El volumen de espuma, que significa "limpieza" para los consumidores, es un atributo deseable en un jabón de manos antibacteriano. Debido a que los compuestos activos antibacterianos no son compatibles con tensioactivos aniónicos (los mejores espumantes), lograr un volumen de espuma suficiente con los mismos es un desafío. El procedimiento siguiente identifica tensioactivos que proporcionan más volumen de espuma que cocamidopropilbetaina (compuestos activos/bases activas) 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).

- 5 Se preparan soluciones combinando ingredientes en el orden prescrito anteriormente, agitando con una barra de agitación o mezclando cuidadosamente utilizando un agitador aéreo o manualmente utilizando una espátula. Puede aplicarse calor si la molécula de ensayo es un sólido a temperatura ambiente. El mezclado se mantiene para asegurar una disolución homogénea. El pH se ajusta a 6,5 +/-0,5.
- 10 Se comparan soluciones de ensayo y de control, con y sin el 2% de aceite de ricino, a una concentración de producto activo tensioactivo total del 0,2% (2,22 g de solución hasta 100 ml con agua corriente procedente del lago Michigan, ~150 ppm de Ca/Mg de dureza) para determinar el volumen de espuma utilizando el ensayo de inversión de cilindro. Se toman medidas iniciales y prolongadas (5 min).
- 15 Sistema de calificación: Superior: Un resultado > 25 ml por encima del control de cocamidopropilbetaína tanto en sistemas de aceite como de no aceite. Bueno: Un resultado en un intervalo de +/-25 ml del control de cocamidopropilbetaína tanto en sistemas de aceite como de no aceite. Inferior: Un resultado > 25 ml por debajo del control de cocamidopropilbetaína tanto en sistemas de aceite como de no aceite.
- 20 Tres materiales de ensayo, identificados en la Tabla 16, muestran un rendimiento general bueno en ensayos de jabón de manos antibacteriano.

Tabla 16. Rendimiento en jabón de manos antibacteriano frente al control

Muestra	Calificación
C10-13	Bueno
C12-13	Bueno
C12-14	Bueno

Acondicionadores de cabello: Procedimiento para la evaluación de capacidad de peinado en húmedo

- 25 Se preparan mechones de cabello (10" de longitud, 2-3 g) utilizando un tipo de cabello consistente y uniforme (doble blanqueado, rubio). Los mechones se lavan con champú colectivamente con una solución de laurilsulfato de sodio activo al 15%. Se toman cuidados para evitar que el cabello se enrede excesivamente durante la aplicación de champú. Los mechones se aclaran con agua del grifo a 40 °C. El proceso se repite para simular una aplicación de champú doble. Los mechones se separan y se etiquetan para el análisis. La preparación acondicionadora, tanto si es el material de ensayo como el control (es decir, el acondicionador base) se aplica (2,0 cm³) a cada una de los mechones limpios y húmedos utilizando una jeringa. El acondicionador base contiene alcohol cetílico (2,0%), hidroxietilcelulosa (0,7%), cloruro de cetrimonio (1,0%), cloruro de potasio (0,5%) y agua (c.s. hasta el 100%). Se formulan muestras de ensayo como un aditivo (activo) al 2% en peso al acondicionador base.
- 30
- 35 El acondicionador se aplica en el cabello durante un minuto masajeando con los dedos hacia abajo. Los mechones se aclaran completamente bajo el agua del grifo a 40 °C. El exceso de agua se elimina estrujando cada uno de los mechones para simular un cabello secado con toalla. El cabello se peina, en primer lugar, en estado húmedo. La facilidad de peinado se evalúa para las muestras de ensayo y el acondicionador base y se asignan calificaciones cualitativas a las muestras de ensayo en comparación con los resultados con acondicionador base solo. La mejora del acondicionamiento de la base mediante el aditivo de amida es el criterio de suceso técnico en esta etapa y es la base para una calificación superior. Un rendimiento igual a inferior frente al acondicionador base obtiene una calificación de inferior. Los resultados se muestran en la Tabla 17.
- 40

Tabla 17. Rendimiento de capacidad de peinado en húmedo en acondicionadores de cabello

Muestra	Resultado
C12-15	Superior
Acondicionador base	Bueno

45 Rendimiento de limpieza con agua fría de detergentes de lavandería compactados

- Este procedimiento evalúa el rendimiento de limpieza con agua fría (55 °F (-12,77 °C)) general de una fórmula de detergente de lavandería que comprende una mezcla concentrada de tensioactivos aniónicos y no iónicos, un suavizante, MES C₁₆ y una muestra experimental. Las formulaciones se preparan como se describe a continuación. La muestra experimental se analiza para determinar su capacidad para mejorar el rendimiento de limpieza general con respecto a cocamida DEA.
- 50

Preparación de la mezcla concentrada:

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

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

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

Evaluación de limpieza con agua fría:

Se carga detergente de lavandería (30 g, véase la Parte A) en la lavadora, seguido por muestras de tejido ensuciado/manchado que se fijan a fundas de almohada. Temperatura de lavado: 55 °F. Aclarado: 55 °F. Las muestras se desprenden de fundas de almohada, se secan y se planchan. Se realiza un seguimiento de las muestras para medir los índices L* a* b*, que se utilizan para calcular un índice de eliminación de suciedad (SRI) para cada tipo de muestra. Finalmente, se calcula ΔSRI, que es igual al SRI de la muestra experimental menos el SRI de una fórmula de detergente de lavandería estándar predeterminada (o control). Cuando |ΔSRI| ≥ 1, las diferencias son perceptibles a simple vista. Si el valor de ΔSRI es superior o igual a 1, la muestra se califica como superior. Si ΔSRI es inferior o igual a -1, la muestra se califica como inferior. Si ΔSRI es superior a -1 e inferior a 1, la muestra se considera igual al patrón.

Se utilizan las muestras de tejido ensuciadas/manchados estándar siguientes: Sebo en polvo sobre algodón (DSC); sebo de oveja (BT); arcilla caolín y grasa de algodón sobre poliéster (WFK 30C), hierba sobre algodón (GC); arándanos sobre algodón (BC); cacao sobre algodón (EMPA 112) y sangre/tinta/leche sobre algodón (EMPA 116). Se utilizan por lo menos tres de cada clase de muestra por lavado. Las muestras se grapán a fundas de almohadas para lavado y se incluyen fundas de almohada extras para completar una carga de seis libras.

Se utiliza el mismo procedimiento para lavar todas las fundas de almohada/muestras, teniendo cuidado de asegurar que la temperatura del agua, el tiempo de lavado, el modo de adición, etc., se mantengan constantes durante el proceso de lavado en agua fría. Cuando el ciclo se completa, las muestras se retiran de las fundas de almohada, se secan a calor reducido sobre una rejilla y se presanan brevemente con una plancha seca.

Se utiliza un espectrómetro Hunter LabScan® XE para determinar los índices L* a* b* para calcular el SRI para cada tipo de muestra, y el índice de eliminación de mancha (SRI) se calcula de la forma siguiente:

$$SRI = 100 - \sqrt{(L_{limpio}^* - L_{lavado}^*)^2 + (a_{limpio}^* - a_{lavado}^*)^2 + (b_{limpio}^* - b_{lavado}^*)^2}$$

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

Una muestra de ensayo, C12-30, supera al control en el ensayo de limpieza en agua fría (véase la Tabla 18).

Tabla 18. Rendimiento en limpieza en agua fría:	
ΔSRI Valores frente a cocamida DEA en una formulación de sulfonato de éster metílico (MES) C ₁₆	Valores de ΔSRI
muestra de ensayo	C12-30
sebo en polvo sobre algodón (DSC)	-0,6
sebo de oveja (BT)	1,9
pigmento/lanolina (WFK 30C)	0,0
arándano sobre algodón (BC)	2,5
cacao sobre algodón (EMPA 112)	0,3
sangre/tinta/leche sobre algodón (EMPA 116)	-0,5

hierba sobre algodón (GC)	-0,5
Calificación general	superior

Productos para campos petrolíferos: Dispersantes de parafina

Ensayo de selección de asfaltenos

5 Durante la estimulación con ácido de un pozo de petróleo, se bombea al pozo una mezcla de HCl, HF e inhibidor de la corrosión, se deja en reposo y después se bombea al exterior. Durante la transferencia del ácido, se desarrollan pequeñas cantidades de cloruro de hierro en la solución ácida. Una vez la mezcla ácida disuelve las incrustaciones y los depósitos del pozo, el petróleo crudo comienza a fluir y se mezcla con la solución ácida en el pozo. El petróleo
10 crudo puede solidificarse después de la acidificación y se han asociado asfaltenos con este problema. Así, se añaden comúnmente al ácido dispersantes para evitar la solidificación.

Procedimiento de ensayo:

15 Se produce una solución madre de ácido contaminado con hierro mediante la adición del 1% de FeCl₃ a una solución ácida de HCl al 15%. El dispersante de muestra que se va analizar (0,2% en peso) se añade a la solución madre de ácido (7,5 ml). Se carga un vial de 15 ml con la mezcla ácido/dispersante y el petróleo crudo (2,5 ml) y el vial se agita vigorosamente durante 30 s. La apariencia inicial se registra. Después de un periodo de reposo a temperatura ambiente durante 1 h, la apariencia se observa de nuevo. El vial se dispone en un horno (50 °C) durante
20 24 h y su apariencia se registra. El vial se deja enfriar a temperatura ambiente y la apariencia se observa de nuevo. Finalmente, después de 24 h a temperatura ambiente, la apariencia se observa de nuevo. Se analiza una muestra en blanco que contenía petróleo crudo y solución ácida, pero no dispersante. También se analiza una muestra de control que contenía cloruro de amidoamina de soja-trimetilamonio como dispersante. Se analiza otra muestra más que contenía una mezcla 1:1 de dispersante de ensayo y cloruro de amidoamina de soja-trimetilamonio.

25 Una muestra, C18-66, proporciona un rendimiento superior al dispersante de parafina.

Inhibición de la corrosión en el campo petrolífero: Procedimiento de resistencia a la polarización

30 La resistencia a la polarización se analiza en salmuera NACE diluida (3,5% en peso de NaCl; 0,111% en peso de CaCl₂·2H₂O; 0,068% en peso de MgCl₂·6H₂O) en condiciones suaves (con inyección de CO₂) a 50 °C. El electrodo de trabajo es cilíndrico, fabricado de acero C1018 y gira a 3000 rpm. El electrodo contador es un alambre de platino. La referencia es un electrodo de calomelanos con un puente de sal interno. El índice de corrosión inicial se establece en un periodo de por lo menos 3 h. Una vez se ha establecido la línea base, el inhibidor de la corrosión se
35 inyecta y se recogen los datos para el resto del periodo de ensayo. La concentración del inhibidor deseada es de 0,00011-0,0010 meq/g de producto activo. Detalles del programa informático: El retardo inicial es de 1800 s con una estabilidad de 0,05 mV/s; intervalo: -0,02 a +0,02V; velocidad de exploración: 0;1 mV/s; periodo de muestra: 1 s; recogida de datos: ~24 h. La tasa de corrosión final es un promedio de las últimas 5-6 h de recogida de datos. La tasa de protección se calcula a partir de:

40
$$\text{Tasa de protección} = \frac{(\text{Tasa de protección inicial [sin inhibidor]} - \text{Tasa de protección final [sin inhibidor]}) * 100}{\text{Tasa de protección inicial [sin inhibidor]}}$$

45 Como se muestra en la Tabla 19, dos muestras de ensayo muestran un rendimiento general como inhibidores de la corrosión que es igual al del control.

Muestra	Tasa de protección (%)			Calificación general
	Dosis baja	Dosis media	Dosis alta	
Patrón industrial A	85	85	80	
Control B	66	83	76	
Control C	97	98	97	
Control D	90	98	85	
C10-16	92	88	89	buena
C12-16	87	87	87	buena

Rendimiento como aditivo de pintura

Formulación de pintura

- 5 Se carga una suspensión de dióxido de titanio (Dupont Ti-Pure[®] R746) en un recipiente, seguida de agua desionizada y propilenglicol y los contenidos se mezclan (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 con una jeringa. El pH se ajusta a 9,0 utilizando solución de hidróxido de amonio). El lote se mezcla durante 30 min y después se deja en reposo durante por lo menos 2 h. El lote se vuelve a mezclar suavemente, y una porción (240 g) se transfiere a un recipiente de 400 ml. Se añaden disolvente (amida C₁₈) y derivado (1,76% de compuesto activo basado en sólidos de látex) y se mezcla a 650 rpm. Se ajusta la viscosidad a valor inicial de UK de 90 con más espesante. La pintura se recubre y se mide el valor final de UK después de 24 h. Su valor se encuentra dentro del intervalo de 93-100 UK y varía de la medición inicial en no más de 5 UK.
- 10
- 15 **Formulación de ejemplo:** TiO₂ (base sólida): 24,35% en peso; agua: 46,39% en peso; propilenglicol 2,59% en peso; látex (base sólida) 22,76%; hidróxido de amonio: 0,04% en peso; conservante: 0,10% en peso; aditivo control (disolvente): 1,14% en peso; derivado (100% de sólidos): 0,40% en peso; espesante: 2,23% en peso. PVC: 22,1%. COV: < 50 g/l. Valor de UK final: 98,6.

20 Resistencia al restregado en húmedo/ norma ASTM 2486 modificada:

La resistencia al restregado en húmedo se basa en una versión modificada de la norma ASTM-2486-00, procedimiento B; modificada al % de pérdida en peso, se realiza para cada formulación de pintura. Las pinturas se aplican a paneles de plástico de Leneta P-121-10N utilizando un aplicador de película húmeda de 13 cm de ancho, 10 mil y se secan en condiciones ambientales durante cinco días antes del análisis. Los paneles recubiertos se cortan después en tiras (16,5 cm x 5,7 cm, dos por aplicación). Las tiras se pesan antes del análisis. Se disponen dos muestras a la vez en un analizador de restregado de la empresa Gardner con un hueco de aproximadamente 2" entre las muestras y se golpean suavemente con los dedos para asegurar los paneles a la máquina. Se dispone un espaciador sobre las muestras para mantener el recorrido del cepillo de restregado y asegurar adicionalmente las muestras. Se inserta en el soporte un cepillo de restregado (8 cm x 3 cm), preacondicionado en agua a temperatura ambiente. El compuesto de restregado (10 g, suministrado por la empresa Leneta Company como "compuesto de restregado según la norma ASTM-2486") se aplica uniformemente al cepillo. Se dispone agua (5 g) en el hueco entre las muestras. Las muestras se analizan a 1200 ciclos. Se vuelve a aplicar compuesto de restregado adicional (10 g) y agua (5 g) cada 300 ciclos. Las tiras se aclaran después bajo agua del grifo y se secan durante 24 h. Las tiras se vuelven a pesar y se determina el % de recubrimiento retirado.

25

30

35

Resistencia al restregado en húmedo/ procedimiento de cuña de la norma ASTM 2486

Se utiliza el procedimiento descrito anteriormente, excepto en que se añade una cuña (aceptada por la norma ASTM) antes de aplicar las tiras de panel recubierto. Los ciclos hasta el fallo se determinan visualmente.

40

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

Se aplican pinturas a paneles de plástico de Leneta P-121-10N utilizando un aplicador de película húmeda (13 cm X 10 mil) y se seca en condiciones ambientales durante 5 días antes del análisis. El brillo se mide con un brillómetro aceptado por la norma ASTM (Gardco).

45

Resultados:

50 Una muestra, C10-12, tiene una calificación superior como aditivo de pintura (véase la Tabla 20).

	Brillo 60°	Brillo 20°	% de recubrimiento eliminado, restregado	Restregado con cuña, ciclos hasta el fallo	calificación
Control 2	54,8	11,5	2,12	696	--
C10-12	43,6	8,1	1,57	764	superior

Control 2 = dimetilamida C₁₂

Rendimiento como un disolvente coalescente para un látex totalmente acrílico

55 Un polímero de látex acrílico (49% de sólidos) se carga en un recipiente y se mezcla con una muestra de ensayo a un nivel del 5% en base a los sólidos de látex (0,6 g para una muestra de compuesto activo al 100%) durante por lo menos 16 h. Se cuele una película sobre un instrumento Rhopoint MFFT 90 que se ajusta para un gradiente de temperatura superficial de 0 °C a 180 °C. Se determina la temperatura mínima formadora de película (MFFT) de la mezcla. Las muestras de ensayo se evalúan bien como el único disolvente o como mezclas 60:40 (disolvente de

control con respecto a la muestra de ensayo). Las muestras de control también se analizan, incluido el látex solo y el látex más disolvente de control. Los resultados se muestran en la Tabla 21.

	látex, g	disolvente, g	MFFT, °C	calificación
látex solo control	25	0	13,3	--
látex + disolvente control	25	0,6	3,2	--
látex + control/PMTG-15 60:40	25	0,6	3,8	igual
látex solo control	25	0	13,3	--
látex + disolvente control	25	0,6	3,8	--
látex + control/MTG-15 60:40	25	0,6	3,2	igual
látex + MTG-1 ₅	25	0,6	5,4	igual
látex solo control	25	0	14,2	--
látex + disolvente control	25	0,62	4,3	--
látex + Mix-59	25	0,62	5,4	igual
Control = dimetilamida C ₁₈				

5 Rendimiento como un disolvente coalescente en una pintura de látex

Se carga una suspensión de dióxido de titanio (Dupont Ti-Pure[®] R746) en un recipiente, seguida de agua desionizada y propilenglicol y los contenidos se mezclan (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 con una jeringa. El pH se ajusta a 9,0 utilizando solución de hidróxido de amonio). El lote se mezcla durante 30 min y después se deja en reposo durante por lo menos 2 h. El lote se vuelve a mezclar suavemente, y una porción (240 g) se transfiere a un recipiente de 400 ml. Los derivados se añaden como el disolvente a un nivel del 2-5% en base a los sólidos de látex y se mezclan a 650 rpm. La viscosidad se ajusta a 90 UK con más espesante. La pintura se recubre y se mide la viscosidad después de 24 h. Su valor se encuentra dentro del intervalo de 93-100 UK y varía de la medición inicial en no más de 5 UK.

Formulación de ejemplo, 2% de codisolvente con amida C₁₈: TiO₂ (base sólida): 24,50% en peso; agua: 46,66% en peso; propilenglicol 2,60% en peso; látex (base sólida) 22,89%; hidróxido de amonio: 0,04% en peso; conservante: 0,10% en peso; aditivo control: 0,68%; derivado (100% de sólidos): 0,46% en peso; espesante: 2,07% en peso. PVC: 22,1%. COV: < 50 g/l. Valor de UK final: 103,7.

Formulación de ejemplo, 5% de disolvente, derivado solo: TiO₂ (base sólida): 24,43% en peso; agua: 46,54% en peso; propilenglicol 2,60% en peso; látex (base sólida) 22,84%; hidróxido de amonio: 0,05% en peso; conservante: 0,10% en peso; derivado: 1,14% en peso; espesante: 2,30% en peso. PVC: 22,1%. COV: < 50 g/l. Valor de UK final: 97,7.

Resultados: Cuatro de las muestras analizadas tuvieron un rendimiento tan bueno como el o los disolventes de control en una pintura de látex. Véase la tabla 22.

	Brillo 60°	Brillo 20°	% de recubrimiento eliminado, restregado	calificación
Amida C ₁₈	54,8	11,5	2,12	--
PMTG-15 (50%); Amida C ₁₈ (50%)	52,2	9,8	2,01	igual
MTG-15	52,4	10	2,07	igual
Amida C ₁₈	64,9	18,1	2,47	--
Amida C12	67,6	21,3	2,41	--
C12-25	66,6	19,7	2,54	igual
Amida C18	60,9	15,1	1,81	--
Mix-59	61,7	15,9	1,87	igual

En otra clase de ensayo para evaluar disolventes coalescentes, se utiliza análisis termogravimétrico (TGA) para determinar el contenido de COV de una muestra de ensayo en comparación con el de un disolvente de control. El instrumento se ajusta para medir la pérdida de peso en un periodo de 60 min a 110 °C. La muestra de ensayo C12-

25 proporciona un valor del 4,49% de COV, en comparación con el 4,20% para la muestra de control, una dimetilamida C₁₂. Esto indica un rendimiento igual de C12-25 frente al control.

Productos antimicrobianos: Compuestos activos biocidas

La eficacia biocida se evalúa utilizando el ensayo de selección rápida, un procedimiento basado en ATP que mide % de destrucción relativa de bacterias en un periodo de 5 min. El control utilizado es ADBAC BTC 835 de primera generación (cloruro de bencildimetilamonio). Organismos de ensayo: *Pseudomonas aeruginosa* y *Staphylococcus aureas*.

Se preparan cultivos del organismo de ensayo de veinticuatro horas de edad en caldo de Mueller Hinton y se incuban. Las muestras se pesan con precisión en agua desionizada o agua de 400 ppm para producir una solución de 1000 ppm teniendo en cuenta el nivel de compuestos activos de la muestra. El cultivo de 24 h se diluye al 10% en volumen para obtener una concentración de células de ~10⁷ ufc/ml (unidades formadoras de colonia por ml). Se preparan reactivos utilizando las instrucciones proporcionadas en el kit de ensayo de viabilidad celular microbiana BacTiter-Glo™ (producto de Promega) y se calibran a temperatura ambiente durante 15 min. Se dispensa cada tipo de formulación (90 µl a 1000 ppm) en cada fila de una placa de 96 pocillos. Se dispensa medio en blanco, caldo Mueller Hinton (10 µl) en tres pocillos replicados (1-3) para determinar la línea base, mientras que el organismo que se va a analizar (10 µl) se dispensa en nueve pocillos replicados experimentales (4-12). Se inicia el cronómetro, y la placa de ensayo (línea base y experimental) se agita durante 30 s. Al final de un tiempo de contacto apropiado (por ejemplo, 5 min o 10 min), se añade una cantidad igual de mezcla de reactivos BacTiter-Glo™ a cada mezcla de reacción, partiendo de las muestras experimentales y terminando en las muestras de línea base. Después de agitar para asegurar un mezclado homogéneo, se miden y se registran las unidades de luminiscencia relativas (RLU) de cada pocillo. El % de destrucción de 10⁷ ufc/ml después de 5 min de tiempo de contacto para cada organismos en agua desionizada o dura se calcula a partir de:

$$\% \text{ de destrucción} = [1 - (\text{RLU prom. de pocillos}_{\text{experimental}} - \text{RLU prom. de pocillos}_{\text{controles de línea base}})] / 80000$$

Como se muestra en la Tabla 23, una composición analizada tiene un rendimiento tan bueno como el control cuando se analiza como un producto activo antimicrobiano.

Tabla 23. Rendimiento como producto activo antimicrobiano % de destrucción a un tiempo de contacto de 5 min, 10 ⁷ ufc/ml, 1000 ppm					
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		<i>Staphylococcus areas</i>		Calificación general
	Agua desionizada	400 ppm	Agua desionizada	400 ppm	
control	25,5	18,3	50,2	46,6	
C12-13	27,1	13,7	48,3	33,1	buena
control = cloruro de dimetilbencilamonio					

Los ejemplos anteriores se proporcionan solo con fines de ilustración. Las reivindicaciones siguientes definen la invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición, que comprende

- 5 (i) una amida grasa que es el producto de reacción de un ácido monoinsaturado seleccionado de entre el grupo que consiste en ácido 9-decenoico, ácido 9-undecenoico, ácido 9-dodecenoico, ácido 9-tridecenoico, ácido 9-tetradecenoico, ácido 9-pentadecenoico, ácido 9-hexadecenoico, ácido 9-heptadecenoico, y ácido octadeceno-1,18-dioico, o su derivado éster con amoniaco o una amina primaria o secundaria, en la que la amina primaria o secundaria tiene uno o dos hidrógenos unidos al grupo amino y los grupos restantes son alquilo C₁₋₁₀, hidroxialquilo C₂₋₄, o hidroxialquilo C₂₋₄ alcoxlado; o
- 10
- 15 (ii) una amida o éster de imidazolina que es el producto de reacción de dietilentiamina (DETA), (2-aminoetil)etanolamina (AEEA), o AEEA alcoxlada con dos equivalentes de un ácido monoinsaturado seleccionado de entre el grupo que consiste en ácido 9-decenoico, ácido 9-undecenoico, ácido 9-dodecenoico, ácido 9-tridecenoico, ácido 9-tetradecenoico, ácido 9-pentadecenoico, ácido 9-hexadecenoico, ácido 9-heptadecenoico, y ácido octadeceno-1,18-dioico, o su derivado éster; o
- 20 (iii) un derivado reducido, cuaternizado, sulfonado, alcoxlado, sulfatado y/o sulfitado de la amida grasa (i) o la amida o éster de imidazolina (ii),

en la que el ácido monoinsaturado que es ácido 9-undecenoico, ácido 9-dodecenoico, ácido 9-tridecenoico, ácido 9-tetradecenoico, ácido 9-pentadecenoico, ácido 9-hexadecenoico, ácido 9-heptadecenoico, o ácido octadeceno-1,18-dioico o su derivado éster presentan por lo menos el 1% en moles de insaturación *trans*- Δ^9 .

- 25 2. Composición según la reivindicación 1, en la que el ácido monoinsaturado que es ácido 9-undecenoico, ácido 9-dodecenoico, ácido 9-tridecenoico, ácido 9-tetradecenoico, ácido 9-pentadecenoico, ácido 9-hexadecenoico, ácido 9-heptadecenoico, o ácido octadeceno-1,18-dioico o su derivado éster presenta por lo menos el 50% en moles de insaturación *trans*- Δ^9 .

- 30 3. Composición según la reivindicación 1, en la que la amina primaria o secundaria presenta por lo menos un átomo de N o de O unido a un carbono que está en posición beta o gamma con respecto al átomo de N de la amina.

4. Composición según la reivindicación 1, en la que la amida grasa presenta la fórmula:



en la que R¹ es R⁴-C₉H₁₆- o R⁵O₂C-C₁₆H₃₀-; R⁴ es hidrógeno o alquilo C₁-C₇; R⁵ es alquilo, arilo, alqueno, oxialquilo, polioxialquilo, éster de glicerilo, sustituidos o no sustituidos, o un catión monovalente o divalente; y cada uno de entre R² y R³ es independientemente H, alquilo C₁-C₆ o -CH₂CH₂OR⁶, en el que R⁶ es H o alquilo C₁-C₆.

- 40 5. Composición según la reivindicación 1, en la que la amina primaria o secundaria está seleccionada de entre el grupo que consiste en etanolamina, N-metiletanolamina y dietanolamina.

- 45 6. Composición según la reivindicación 1, en la que

- (i) la amina es 2-aminoetiletanolamina (AEEA) y la composición comprende un éster de imidazolina, o
- (ii) la amina es dietilentiamina (DETA) y la composición comprende una amida de imidazolina.

- 50 7. Composición según la reivindicación 1, en la que el ácido monoinsaturado o su derivado éster comprende

- (i) un ácido monoinsaturado C₁₀ o derivado éster y un ácido monoinsaturado C₁₂ o derivado éster;
- (ii) un ácido monoinsaturado C₁₀ o derivado éster y un ácido monoinsaturado C₁₄ o derivado éster; o
- 55 (iii) un ácido monoinsaturado C₁₀ o derivado éster y un ácido monoinsaturado C₁₆ o derivado éster.

- 60 8. Emulsionante aniónico para composiciones agrícolas, un emulsionante no iónico para composiciones agrícolas, un dispersante para composiciones agrícolas, una composición herbicida hidrosoluble, o un disolvente agrícola, comprendiendo cada uno la composición según la reivindicación 1.

9. Composición antimicrobiana que comprende la composición según la reivindicación 1.

- 65 10. Producto de limpieza acuoso para superficies duras, un producto de limpieza industrial para superficies duras, una formulación de detergente de lavandería, un champú o acondicionador para el cabello, o un producto de limpieza personal o jabón de manos, comprendiendo cada uno la composición según la reivindicación 1.

11. Inhibidor de la corrosión para su utilización en aplicaciones de campos petrolíferos que comprende la composición según la reivindicación 1.
- 5 12. Dispersante de parafina para su utilización en aplicaciones de campos petrolíferos, que comprende la composición según la reivindicación 1.
13. Composición de pintura o de aditivo de recubrimiento, que comprende la composición según la reivindicación 1.
- 10 14. Utilización de una composición según la reivindicación 1 como emulsionante aniónico para composiciones agrícolas, un emulsionante no iónico para composiciones agrícolas, un dispersante para composiciones agrícolas, una composición herbicida hidrosoluble, un disolvente agrícola, un producto de limpieza acuoso para superficies duras, un producto de limpieza industrial para superficies duras, una formulación de detergente de lavandería, un champú o acondicionador del cabello, o un producto de limpieza personal o jabón de manos, un inhibidor de la corrosión en aplicaciones de campos petrolíferos, o un dispersante de parafina en aplicaciones de campos petrolíferos.
- 15