

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 946**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/18** (2006.01)

**C11D 1/46** (2006.01)

**C11D 1/52** (2006.01)

**C11D 1/65** (2006.01)

**C11D 1/835** (2006.01)

**C11D 1/94** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2013 PCT/US2013/036470**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13162926**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2013 E 13781047 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2841540**

54 Título: **Limpiadores acuosos de superficies duras basados en terpenos y derivados de ácidos grasos**

30 Prioridad:

**24.04.2012 US 201261637593 P**

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

**11.12.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BROWN, AARON;  
GORMAN, WILMA y  
MASTERS, RONALD, A.**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 645 946 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

Limpiadores acuosos de superficies duras basados en terpenos y derivados de ácidos grasos

Campo técnico de la invención

5 La invención se refiere a limpiadores de superficies duras, y particularmente a limpiadores acuosos útiles para eliminar rápidamente la tinta permanente.

Antecedentes de la invención

10 Los limpiadores de superficies duras evolucionan continuamente y se adaptan a las demandas del cliente, los tiempos cambiantes y las regulaciones ambientales y de salud cada vez más estrictas. Los limpiadores exitosos de superficies duras pueden eliminar la suciedad grasa de las superficies lisas o muy pulidas y desinfectarlas sin dejar películas o rayas visibles. Los limpiadores acuosos modernos típicamente incluyen uno o más tensoactivos además de agua. Comúnmente, los limpiadores incluyen una pequeña proporción de disolventes orgánicos de baja toxicidad, agentes antimicrobianos, reguladores, agentes secuestrantes, aditivos, agentes blanqueadores, hidrótopos, perfumes o fragancias y otros componentes.

15 El marcador permanente es la pérdida de cualquier padre de un niño inquisitivo. Los limpiadores acuosos de superficies duras diseñados principalmente para uso doméstico o institucional son en su mayoría agua y generalmente no son efectivos para cambiar la apariencia de las marcas hechas con tinta permanente. Incluso los productos basados en disolventes son generalmente menos que satisfactorios para eliminar marcas permanentes de superficies duras. La tinta negra es especialmente difícil de eliminar. Quizás las más insidiosas son las marcas prevenibles (teóricamente) de los vándalos artistas del grafiti, que a menudo manejan marcadores permanentes como sus armas de desfiguración preferidas.

20 En el documento US 2005/0158113 A1 se describe un sistema de escritura borrable que tiene una porción de marcado y una porción de borrador, en el que la porción de marcado está configurada para dispensar una tinta permanente y la porción de borrador está configurada para dispensar un disolvente que solubiliza la tinta permanente.

25 Las composiciones que contienen terpeno tales como aceite de limón o aceite de pino se encuentran comúnmente en limpiadores de superficies duras. Estas composiciones, que tienen valor como limpiadoras y por su fragancia, son habitualmente mezclas complejas de monoterpenos, particularmente hidrocarburos, alcoholes (por ejemplo, linalool) y ésteres (por ejemplo, acetato de geranilo). Por ejemplo, el aceite de limón es aproximadamente en un 90% de hidrocarburos monoterpenos, la mayoría de los cuales son limoneno, con cantidades menores de  $\gamma$ -terpineno,  $\alpha$ -pineno y  $\beta$ -pineno. El aceite de pino también es complejo y dependiente de la especie, a menudo compuesto principalmente por  $\beta$ -pineno. Se han descrito muchos limpiadores acuosos de superficies duras que contienen aceite de limón, aceite de pino u otras fragancias a base de terpenos, y muchos son productos comerciales. Sin embargo, la combinación de aceites a base de terpeno con dialquil-amidas grasas y su uso para decolorar la tinta del marcador permanente parece ser desconocida.

35 Las dialquil-amidas grasas se han usado en limpiadores, pero típicamente en aplicaciones industriales como desengrasantes a base de disolvente para limpiar piezas metálicas durante la fabricación. En un ejemplo reciente (véase la publicación de la solicitud de patente de los Estados Unidos No. 2011/0192421), el desengrasante a base de disolvente comprende una alquil dimetilamida en la que el grupo alquilo tiene de 2 a 56 átomos de carbono. Otros desengrasantes basados en disolventes incluyen terpenos en combinación con ésteres dibásicos (véase, por ejemplo, la publicación de las solicitudes de patente de los Estados Unidos No. 2009/0281012 o 2010/0273695).

40 Las dialquil-amidas grasas típicamente no se usan en limpiadores acuosos de superficies duras. Lo mismo se puede decir generalmente de las esteraminas grasas, que a menudo están cuaternizadas para producir esterquats que son valiosos suavizantes de telas. De manera similar, las amidoaminas grasas no se usan a menudo en limpiadores de superficies duras. Más a menudo, se oxidan a óxidos de aminas o se cuaternizan a otros derivados para su uso en detergentes para ropa, champús o composiciones agrícolas.

45 El documento DE 197 47 891 A1 divulga un limpiador de grafitis que comprende un triglicérido y una N,N-dialquilamida a partir de ácido decanoico. La publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos No. 2003/0171241 describe una mezcla de lactato de etilo y limoneno que se usa para eliminar la tinta permanente. Las composiciones no acuosas se usan normalmente para la eliminación de grafitis. Por lo tanto, por ejemplo, la patente de Estados Unidos No. 6.797.684 enseña el uso de una mezcla 80:20 de d-limoneno y un éster de lactato para eliminar grafitis mejor que el d-limoneno directamente. Otros eliminadores de grafitis incluyen N-metil-2-pirrolidona (NMP) como componente principal. Véase, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos No. 5.712.234 (NMP, un colorante no disolvente y un agente blanqueador de colorante para la eliminación permanente del marcador) y 5.773.091 (eliminador de grafitis basado en NMP diseñado para su uso en el tratamiento de superficies recubiertas con cera).

55 Ocasionalmente, los limpiadores de superficies duras se han formulado para contener ésteres grasos o amidas preparadas por hidrólisis o transesterificación de triglicéridos, que típicamente son grasas animales o vegetales. Por consiguiente, la porción grasa del ácido o éster tendrá típicamente 6-22 carbonos con una mezcla de cadenas

5 saturadas e internamente insaturadas. Dependiendo de la fuente, el ácido graso o éster a menudo tiene una preponderancia de componente C<sub>16</sub> a C<sub>22</sub>. Por ejemplo, la metanólisis de aceite de soja proporciona los ésteres metílicos saturados de ácidos palmítico (C<sub>16</sub>) y esteárico (C<sub>18</sub>) y los ésteres metílicos insaturados de ácidos oleico (C<sub>18</sub> mono insaturado), linoleico (C<sub>18</sub> diinsaturado) y α-linolénico (C<sub>18</sub> triinsaturado). Sin embargo, estos materiales son menos que completamente satisfactorios, porque los compuestos que tienen tales cadenas carbonadas grandes pueden comportarse funcionalmente como suciedad bajo algunas condiciones de limpieza.

10 Las mejoras en catalizadores de metátesis (véase JC Mol, Green Chem. 4 (2002) 5) proporcionan una oportunidad para generar materias primas monoinsaturadas de longitud de cadena reducida, que son valiosas para fabricar detergentes y tensoactivos, de aceites naturales ricos en C<sub>16</sub> a C<sub>22</sub> tales como como aceite de soja o aceite de palma. El aceite de soja y el aceite de palma pueden ser más económicos, por ejemplo, que el aceite de coco, que es un material de partida tradicional para la fabricación de detergentes. 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 de otro modo pueden ser difíciles de elaborar. A pesar de la disponibilidad de ésteres grasos insaturados que tienen una longitud de cadena reducida y/o una configuración predominante trans de la insaturación, los tensoactivos generalmente no se han fabricado a partir de estas materias primas.

15 Recientemente, se han descrito nuevas composiciones hechas de materias primas basadas en la autometátesis de aceites naturales o metátesis cruzada de aceites y olefinas naturales. Entre otras composiciones, se han identificado ciertas esteraminas, amidas grasas y amidoaminas grasas producidas mediante formación de derivados de las materias primas únicas (véanse las solicitudes de patentes PCT 2012/061093, 2012/061094 y 2012/061095). También se ha investigado el uso de muchas variedades de derivados elaborados a partir de materias primas basadas en metátesis en limpiadores acuosos y no acuosos de superficies duras (véase la solicitud de patente PCT 2012/061103). En la solicitud '612, se observó que las dialquil-amidas grasas son excelentes como desengrasantes no acuosos, mientras que las amidoaminas grasas y las esteraminas son generalmente inferiores en esa solicitud. Ninguna de estas demostró tener un rendimiento superior en los sistemas acuosos estudiados. No hubo presencia de terpenos en las formulaciones de prueba y no se realizaron pruebas sobre tinta marcadora permanente.

20 En resumen, los limpiadores mejorados de superficies duras siempre son solicitados. Un limpiador acuoso de uso múltiple con la capacidad de decolorar el marcador permanente, hasta ahora solo un sueño, sería valioso. Idealmente, el limpiador podría suprimir rápidamente incluso marcas permanentes negras de superficies duras, no porosas, evitando la necesidad de altas concentraciones de disolventes orgánicos agresivos. Se podría suministrar una composición valiosa como un concentrado y complementaría los limpiadores acuosos de superficies duras disponibles comercialmente para evitar la necesidad de hacer reformulaciones.

#### Sumario de la invención

25 En un aspecto, la invención se refiere a composiciones limpiadoras acuosas de superficies duras. Las composiciones comprenden del 75 al 99% en peso de agua; 0,1 a 5% en peso de un monoterpeneo; 0,1 a 5% en peso de un derivado de ácido graso C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>; y de 0,1 a 5% en peso de uno o más tensoactivos seleccionados de tensoactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros. El derivado de ácido graso se selecciona de N,N-dialquil amidas, N,N-dialquil esteraminas, y N,N-dialquil amidoaminas, en donde las N,N-dialquil amidas son monoinsaturadas y tienen la fórmula:



30 en la que R<sup>1</sup> es R<sup>4</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>-; R<sup>4</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>; y cada uno de R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. Preferiblemente, también se incluye una base tal como carbonato de sodio o monoetanolamina. En otro aspecto, la invención se refiere a concentrados limpiadores de superficies duras diluibles. Los concentrados comprenden de 1 a 50% en peso de un monoterpeneo; 1 a 50% en peso de un derivado de ácido graso C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> seleccionado entre N,N-dialquil amidas, N,N-dialquil esteraminas y N,N-dialquil amidoaminas, en donde las N,N-dialquil amidas son monoinsaturadas y tienen la fórmula R<sup>1</sup>CO-NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> como se especificó anteriormente; y 1 a 50% en peso de uno o más tensoactivos.

35 Sorprendentemente, se encontró que la combinación de un monoterpeneo y ciertos derivados de ácidos grasos, especialmente N,N-dialquil amidas grasas, puede permitir que incluso las composiciones acuosas diluidas decoloren rápidamente y eliminen el marcador permanente de las superficies duras no porosas. Las composiciones de la invención extienden dramáticamente el alcance de los productos de limpieza comerciales para todo uso.

40 En otros aspectos, la invención se refiere a métodos para eliminar marcas permanentes de tinta de superficies duras, composiciones eliminadoras de grafitis, combinaciones de marcador/borrador permanente, plumas correctoras y fluidos correctores basados en las composiciones limpiadoras de superficies duras de la invención.

#### Descripción detallada de la invención

45 Los limpiadores acuosos de superficies duras de la invención se usan comúnmente como limpiadores multiuso destinados a ser utilizados en la limpieza de cocinas, baños, electrodomésticos, y en general cualquier superficie no porosa y dura adecuada, tal como metal, plástico, granito, laminado, linóleo, azulejo, vidrio, caucho sintético o similares. Las composiciones comprenden de 75 a 99% en peso, preferiblemente de 85 a 99% en peso, más preferiblemente de

90 a 99% en peso, y lo más preferiblemente de 95 a 99% en peso de agua. El contenido mineral del agua no es crítico; puede ser desionizada, destilada, agua corriente, agua tratada, agua de manantial o similar. En general, una mayor proporción de agua proporciona una composición más económica.

#### Monoterpenos

- 5 Los limpiadores acuosos de superficies duras comprenden de 0,1 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 2% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 1% en peso, lo más preferiblemente de 0,4 a 1% en peso de un monoterpeno. Por "monoterpeno", se entiende uno o más compuestos derivados de dos unidades de isopreno que pueden ser cíclicas o acíclicas y que o son hidrocarburos o tienen una función hidroxilo, éster, aldehído o cetona. Aunque puede usarse un solo compuesto de monoterpeno, los monoterpenos adecuados son más comúnmente mezclas complejas de
- 10 compuestos de terpeno o terpenoides que se producen en la naturaleza o se producen sintéticamente. Ejemplos de tales mezclas naturales son el aceite de limón, el aceite de pino, el aceite de lavanda y similares. Los monoterpenos pueden incluir, por ejemplo, limoneno,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, careno,  $\alpha$ -terpineno,  $\gamma$ -terpineno,  $\alpha$ -terpineol, canfeno, p-cimeno, mirceno, sabineno, y similares, y mezclas de los mismos. El aceite de limón, por ejemplo, contiene aproximadamente 90% de hidrocarburos monoterpenos, en su mayoría limoneno, con cantidades menores de  $\gamma$ -terpineno,  $\alpha$ -pineno y  $\beta$ -pineno. El limoneno, el aceite de limón, el  $\beta$ -pineno y el aceite de pino son monoterpenos particularmente preferidos. Los terpenos superiores (es decir, sesquiterpenos, diterpenos, etc.) pueden estar presentes con los monoterpenos. Para ejemplos adicionales de monoterpenos adecuados, véase las patentes de Estados Unidos Nos. 4.790.951; 5,614,484; 5,614,484; y las publicaciones de las solicitudes de patente de Estados Unidos Nos. 2002/0069901 y 2005/0245424.

- 20 Nota general sobre las estructuras químicas:

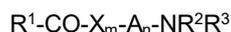
Como reconocerá la persona experta, los productos fabricados de acuerdo con la invención son típicamente mezclas de isómeros cis y trans. Salvo que se indique lo contrario, todas las representaciones estructurales proporcionadas en este documento muestran únicamente un isómero trans. El experto comprenderá que esta convención se usa solo por conveniencia, y que se entiende una mezcla de isómeros cis y trans a menos que el contexto dicte lo contrario. Las

25 estructuras mostradas a menudo se refieren a un producto principal que puede ir acompañado de una menor proporción de otros componentes o isómeros posicionales. Por lo tanto, las estructuras proporcionadas representan productos probables o predominantes. Las cargas pueden o no mostrarse, pero se entienden, como en el caso de las estructuras de óxido de amina.

#### Derivados de ácidos grasos

- 30 Los limpiadores acuosos de superficies duras comprenden de 0,1 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 2% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 1% en peso, lo más preferiblemente de 0,4 a 1% en peso, de un derivado de ácido graso C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>. El derivado de ácido graso se selecciona de N,N-dialquil amidas, N,N-dialquil esteraminas y N,N-dialquil amidoaminas.

- 35 Las N,N-dialquil amidas, las N,N-dialquil esteraminas y las N,N-dialquil amidoaminas preferidas tienen la estructura general:



- 40 en la que R<sup>1</sup> es una cadena C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub> que es lineal o ramificada, saturada o insaturada; X es O o NH; A es alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>; m es 0 o 1; n es 0 o 1; y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son el mismo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o diferente. Cuando m = 1, n = 1, y cuando m = 0, n = 0. Para las N,N-dialquil amidas, m = n = 0. Para las N,N-dialquil esteraminas, m = n = 1 y X = O. Para las N,N-dialquil amidoaminas, m = n = 1 y X = NH.

#### N,N-Dialquil amidas

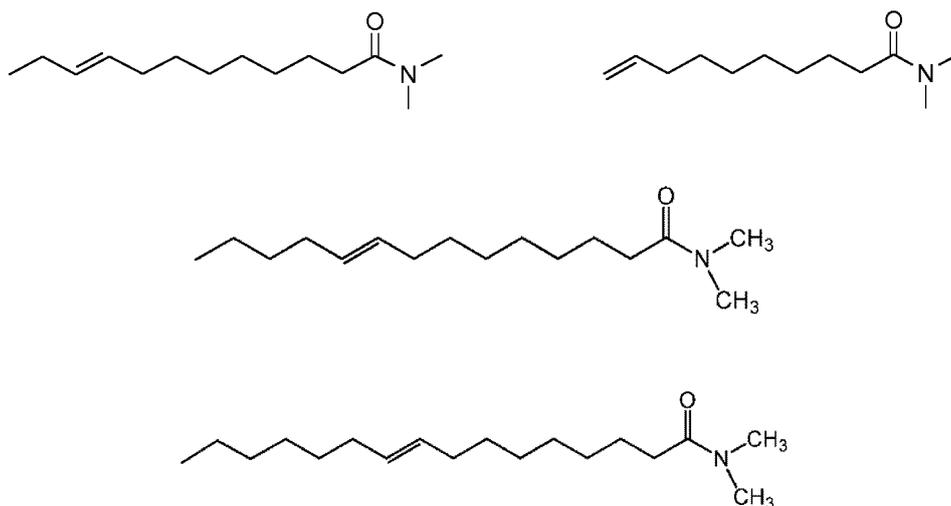
- 45 Las N,N-dialquil amidas preferidas tienen una cadena C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> que es lineal o ramificada, preferiblemente lineal. Los grupos alquilo unidos a nitrógeno son preferiblemente iguales, preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, y más preferiblemente tanto metilo o etilo. Las N,N-dialquil amidas adecuadas están disponibles comercialmente, y pueden contener mezclas de N,N-dialquil amidas. Las N,N-dialquil amidas adecuadas pueden prepararse haciendo reaccionar una amina secundaria tal como dimetilamina o dietilamina con un ácido graso o éster C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>.

Las N,N-dialquil amidas son monoinsaturadas y tienen la fórmula:



- 50 en la que R<sup>1</sup> es R<sup>4</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>-; R<sup>4</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>; y cada uno de R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. Preferiblemente, R<sup>1</sup> es R<sup>4</sup>CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.

Algunos ejemplos específicos de amidas grasas adecuadas con base en C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub> y C<sub>16</sub> aparecen a continuación:



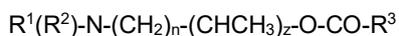
5

N,N-Dialquil esteraminas

Las N,N-dialquil esteraminas preferidas tienen una cadena C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> que es lineal o ramificada, preferiblemente lineal. Los grupos alquilo unidos a nitrógeno son preferiblemente los mismos, preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, y más preferiblemente ambos son metilo o etilo. Las N,N-dialquil esteraminas adecuadas se preparan típicamente haciendo reaccionar una N,N-dialquil alcanolamina, tal como N,N-dimetiletanolamina, N,N-dietiletanolamina, N,N-dimetilpropanolamina, o N,N-dimetilisopropanolamina con un ácido graso o éster C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>.

10

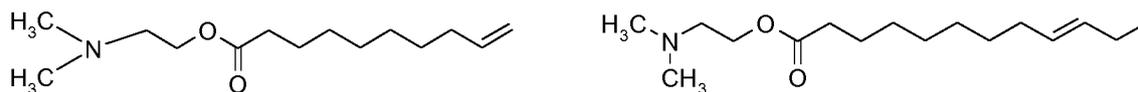
Algunas N,N-dialquil esteraminas son monoinsaturadas y tienen la fórmula:



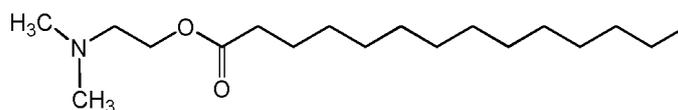
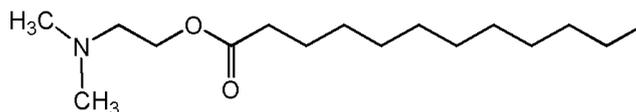
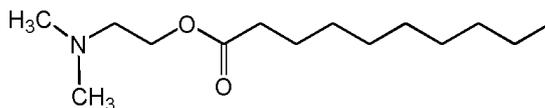
15 en la que:

cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; R<sup>3</sup> es -C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>-R<sup>4</sup>; R<sup>4</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>; n = 1-4; z = 0 o 1; y cuando z = 0, n = 2-4. Preferiblemente, R<sup>3</sup> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CHR<sup>4</sup>.

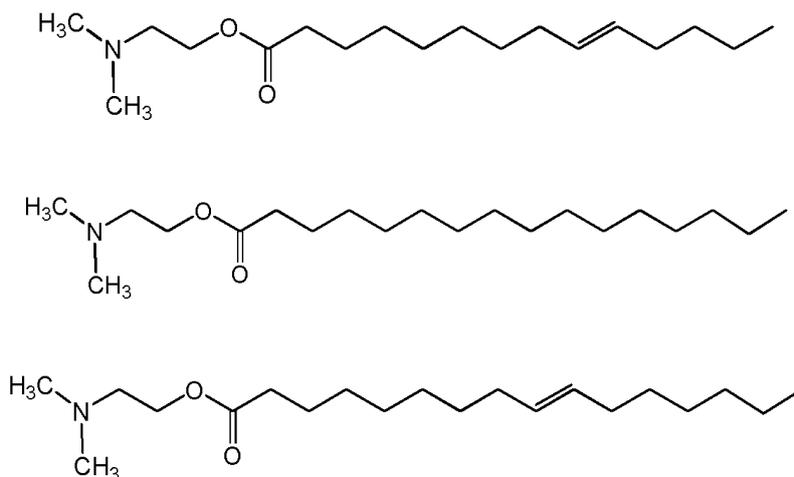
Algunos ejemplos específicos de esteraminas basadas en C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub> y C<sub>16</sub> aparecen a continuación:



20



25



5

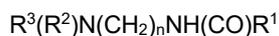
N,N-dialquil amidoaminas

Las N,N-dialquil amidoaminas preferidas tienen una cadena C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> que es lineal o ramificada, preferiblemente lineal. Los grupos alquilo unidos a nitrógeno son preferiblemente los mismos, preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, y más preferiblemente tanto metilo o etilo. Las N,N-dialquil amidoaminas adecuadas se preparan típicamente haciendo reaccionar una amina terciaria sustituida con aminoalquilo tal como N,N-dimetil-1,2-etanodiamina, N,N-dimetil-1,3-propanodiamina (DMAPA), N,N-dietil-1,3-propanodiamina, o N,N-dimetil-1,4-butanodiamina con un ácido graso o éster C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>.

10

Algunas N,N-dialquil amidoaminas son monoinsaturadas y tienen la fórmula:

15

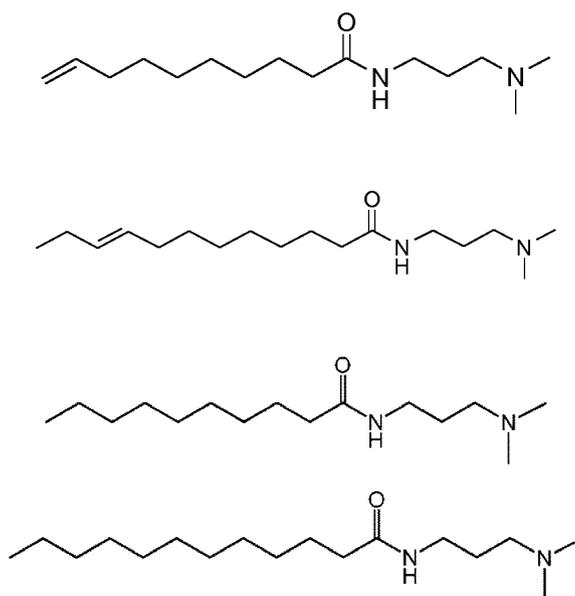


en la que:

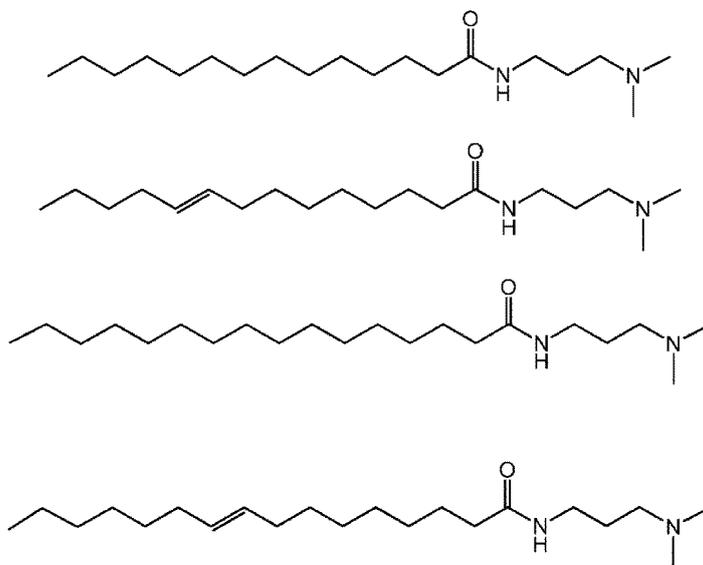
R<sup>1</sup> es -C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>-R<sup>4</sup>; cada uno de R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; R<sup>4</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>; y n = 2-8. Preferiblemente, R<sup>1</sup> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CHR<sup>4</sup>.

Ejemplos específicos de N,N-dialquil amidoaminas basadas en C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub> y C<sub>16</sub> adecuadas aparecen a continuación:

20



25



5

## Derivados de ácidos grasos derivados de metátesis

En un aspecto preferido, el derivado de ácido graso se deriva de metátesis. Los derivados están hechos típicamente de una materia prima de ácido graso o éster graso C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>, donde la materia prima se genera por metátesis cruzada de ácidos grasos o ésteres grasos de cadena más larga con una olefina inferior, típicamente etileno, propileno, 1-buteno o similares. Más detalles sobre la preparación de materias primas y derivados adecuados basados en metátesis aparecen a continuación.

10

En un aspecto, la materia prima de ácido graso C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> o éster graso es monoinsaturado y se deriva de la metátesis de un aceite natural. Tradicionalmente, estos materiales, particularmente los ácidos y derivados de cadena corta (por ejemplo, ácido 9-decilénico o ácido 9-dodecilico) han sido difíciles de obtener, excepto en cantidades a escala de laboratorio a un costo considerable. Sin embargo, debido a las recientes mejoras en los catalizadores de metátesis, estos ácidos y sus derivados de éster ahora están disponibles a granel a un costo razonable. Por lo tanto, los ácidos y ésteres monoinsaturados C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> se generan convenientemente por metátesis cruzada de aceites naturales con olefinas, preferiblemente  $\alpha$ -olefinas, y particularmente etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares. Preferiblemente, al menos una porción del ácido monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> tiene insaturación " $\Delta^9$ ", es decir, el doble enlace carbono-carbono en el ácido C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> está en la posición 9 con respecto al carbonilo ácido. En otras palabras, hay preferiblemente siete carbonos entre el grupo carbonilo ácido y el grupo olefina en C9 y C10. Para los ácidos C<sub>11</sub> a C<sub>17</sub>, se une una cadena de alquilo de 1 a 7 átomos de carbono a C10, respectivamente. Preferiblemente, la insaturación es al menos 1% molar trans- $\Delta^9$ , más preferiblemente al menos 25% molar trans- $\Delta^9$ , más preferiblemente al menos 50% molar trans- $\Delta^9$ , e incluso más preferiblemente al menos 80% trans- $\Delta^9$ . La insaturación puede ser mayor que 90% molar, mayor que 95% molar, o incluso 100% trans- $\Delta^9$ . En contraste, ácidos grasos de origen natural que tienen insaturación  $\Delta^9$ , por ejemplo, ácido oleico, usualmente tiene ~100% de isómeros cis.

15

20

25

Aunque puede ser deseable una alta proporción de geometría trans (particularmente geometría trans- $\Delta^9$ ) en las aminas grasas derivadas de metátesis y derivados usados en 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 suelen ir acompañadas de isomerización, que puede o no ser deseable. Véase, por ejemplo, G. Djigoué y M. Meier, Appl. Catal. A: General 346 (2009) 158, especialmente la Figura 3. Por lo tanto, la persona experta puede modificar las condiciones de reacción para controlar el grado de isomerización o alterar la proporción de isómeros generados cis y trans. Por ejemplo, calentar un producto de metátesis en presencia de un catalizador de metátesis inactivado podría permitir que la persona experta induzca la migración del doble enlace para dar una menor proporción de producto que tenga geometría trans- $\Delta^9$ .

30

35

Los ácidos monoinsaturados adecuados C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> derivados de metátesis incluyen, por ejemplo, ácido 9-decilénico (ácido 9-decenoico), ácido 9-undecenoico, ácido 9-dodecilénico (ácido 9-dodecenoico), ácido 9-tridecenoico, ácido 9-tetradecenoico, ácido 9-pentadecenoico, ácido 9-hexadecenoico, ácido 9-heptadecenoico y similares, y sus derivados de éster.

40

45

Usualmente, la metátesis cruzada del aceite natural es seguida por la separación de una corriente de olefina de una corriente de aceite modificada, típicamente destilando las olefinas más volátiles. La corriente de aceite modificada se hace reaccionar luego con un alcohol inferior, típicamente metanol, para producir glicerina y una mezcla de ésteres alquílicos. Esta mezcla normalmente incluye ésteres de alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> saturados, predominantemente ésteres de alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>, que son esencialmente espectadores en la reacción de metátesis. Cuando el aceite natural experimenta metátesis cruzada con una  $\alpha$ -olefina y la mezcla del producto se transesterifica, la mezcla de ésteres alquílicos

5 resultante incluye un éster alquílico C<sub>10</sub> insaturado y uno o más coproductos de ésteres alquílicos insaturados C<sub>11</sub> a C<sub>17</sub> además del subproducto de glicerina. El producto C<sub>10</sub> terminalmente insaturado está acompañado por diferentes coproductos dependiendo de qué α-olefina u α-olefinas se usan como reactivo de metátesis cruzada. Por lo tanto, el 1-buteno produce un éster alquílico C<sub>12</sub> insaturado, el 1-hexeno produce un éster alquílico C<sub>14</sub> insaturado, y así sucesivamente. Como se demuestra en los ejemplos a continuación, el éster alquílico C<sub>10</sub> insaturado se separa fácilmente del éster alquílico insaturado C<sub>11</sub> a C<sub>17</sub> y cada uno se purifica fácilmente por destilación fraccionada. Estos ácidos grasos y ésteres alquílicos son excelentes materiales de partida para preparar las N,N-dialquil amidas, N,N-dialquil esteraminas y N,N-dialquil amidoaminas para los limpiadores de superficies duras de la invención.

10 Se conocen bien los aceites naturales adecuados para su uso como materia prima para generar los ácidos o ésteres monoinsaturados C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> a partir de metátesis cruzada con olefinas. Los aceites naturales adecuados incluyen aceites vegetales, aceites de algas, grasas animales, aceites de resina, derivados de los aceites y combinaciones de los mismos. Por lo tanto, los aceites naturales adecuados incluyen, por ejemplo, aceite de soja, aceite de palma, aceite de colza, aceite de coco, aceite de semilla de palma, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de semilla de algodón, aceite de canola, aceite de ricino, sebo, manteca de cerdo, grasa de ave, aceite de pescado y similares. El aceite de soja, aceite de palma, aceite de colza y mezclas de los mismos son los aceites naturales preferidos.

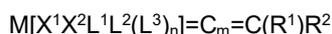
20 También se pueden usar aceites modificados genéticamente, por ejemplo, aceite de soja de alto contenido de oleato o aceite de algas genéticamente modificado. Los aceites naturales preferidos tienen insaturación sustancial, ya que esto proporciona un sitio de reacción para el proceso de metátesis para generar olefinas. Particularmente preferidos son los aceites naturales que tienen un alto contenido de grupos grasos insaturados derivados de ácido oleico. Por lo tanto, los aceites naturales particularmente preferidos incluyen aceite de soja, aceite de palma, aceite de algas y aceite de colza.

25 Se puede usar un aceite natural modificado, tal como un aceite vegetal parcialmente hidrogenado, en lugar de o en combinación con el aceite natural. Cuando un aceite natural se hidrogena parcialmente, el sitio de insaturación puede migrar a una variedad de posiciones en la cadena principal hidrocarbonada de la fracción de éster graso. Debido a esta tendencia, cuando el aceite natural modificado es sometido a metátesis cruzada con la olefina, los productos de reacción tendrán una distribución diferente y generalmente más amplia en comparación con la mezcla de productos generada a partir de un aceite natural no modificado. Sin embargo, los productos generados a partir del aceite natural modificado se convierten de manera similar en N,N-dialquil amidas, N,N-dialquil esteraminas y N,N-dialquil amidoaminas.

30 Una alternativa al uso de un aceite natural como materia prima para generar el ácido o éster monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> a partir de metátesis cruzada con olefinas es un ácido graso monoinsaturado obtenido por la hidrólisis de un aceite vegetal o grasa animal, o un éster o sal de tal ácido obtenido por esterificación de un ácido graso o sal carboxilato, o por transesterificación de un aceite natural con un alcohol. También son útiles como composiciones de partida ésteres grasos poliinsaturados, ácidos y sales carboxilato. 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. Se describen composiciones de partida adecuadas adicionales en las páginas 7-17 de la solicitud PCT WO 2008/048522.

40 El otro reactivo en la reacción de metátesis cruzada es una olefina. Las olefinas adecuadas son α-olefinas o internas que tienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Se pueden usar mezclas de olefinas. Preferiblemente, la olefina es una α-olefina C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> monoinsaturada, más preferiblemente una α-olefina C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> monoinsaturada. Las olefinas preferidas también incluyen olefinas internas C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>. Por lo tanto, las olefinas adecuadas para su uso incluyen, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno, 1-penteno, isohexileno, 1-hexeno, 3-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y similares, y mezclas de los mismos.

45 La metátesis cruzada se lleva a cabo haciendo reaccionar el aceite natural y la olefina en presencia de un catalizador de metátesis homogéneo o heterogéneo. Los catalizadores de metátesis homogéneos adecuados incluyen combinaciones de un haluro de metal de transición u oxo-haluro (por ejemplo, WOCl<sub>4</sub> o WCl<sub>6</sub>) con un cocatalizador alquilante (por ejemplo, Me<sub>4</sub>Sn). Los catalizadores homogéneos preferidos son complejos de alquilideno (o carbeno) bien definidos de metales de transición, particularmente Ru, Mo o W. Estos incluyen catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación, catalizadores de Grubbs-Hoveyda y similares. Los catalizadores de alquilideno adecuados tienen la estructura general:



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

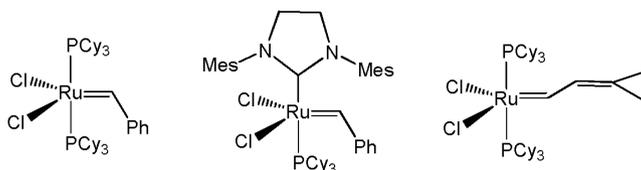
Los catalizadores de Grubbs de primera generación caen en esta categoría donde  $m = n = 0$  y las selecciones particulares se hacen para  $n$ ,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $R^1$  y  $R^2$  como se describe en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos No. 2010/0145086 ("la publicación 086").

5 Los catalizadores de Grubbs de segunda generación también tienen la fórmula general descrita anteriormente, pero  $L^1$  es un ligando de carbeno en el que el carbono del carbeno está flanqueado por átomos de N, O, S o P, preferiblemente por dos átomos de N. Por lo general, el ligando de carbeno es parte de un grupo cíclico. Ejemplos de catalizadores adecuados de Grubbs de segunda generación también aparecen en la publicación 086.

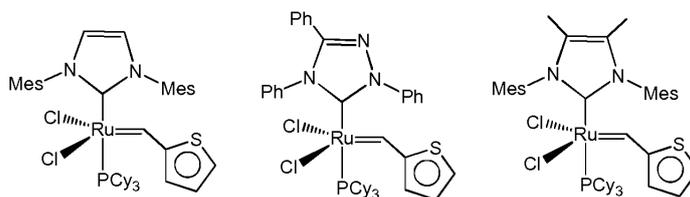
10 En otra clase de catalizadores de alquilideno adecuados,  $L^1$  es un donador de electrones neutral fuertemente coordinado como en los catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación, y  $L^2$  y  $L^3$  se coordinan débilmente con ligandos de donantes de electrones neutros en forma de grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos. Por lo tanto,  $L^2$  y  $L^3$  son piridina, pirimidina, pirrol, quinolina, tiofeno o similares.

15 En aún otra clase de catalizadores de alquilideno adecuados, se usa un par de sustituyentes para formar un ligando bidentado o tridentado, tal como una bifosfina, dialcóxido o 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 enlazados. Típicamente, un oxígeno o nitrógeno neutro se coordina con el metal mientras que también se une a un carbono que es  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$  con respecto al carbono del carbeno para proporcionar el ligando bidentado. Ejemplos de catalizadores adecuados de Grubbs-Hoveyda aparecen en la publicación 086.

Las estructuras a continuación proporcionan solo algunas ilustraciones de catalizadores adecuados que pueden usarse:



20



25

Los catalizadores heterogéneos adecuados para usar en la reacción de metátesis cruzada incluyen ciertos compuestos de renio y molibdeno como se describe, por ejemplo, por J.C. Mol en Green Chem. 4 (2002) 5 en las páginas 11-12. Los ejemplos particulares son sistemas de catalizador que incluyen  $Re_2O_7$  sobre alúmina promovida por un cocatalizador alquilante tal como un compuesto de tetraalquil estaño, germanio o silicio. Otros incluyen sílice  $MoCl_3$  o  $MoCl_5$  sobre sílice activada por tetraalquil estaño.

Para ejemplos adicionales de catalizadores adecuados para metástasis cruzada, véase la patente de Estados Unidos No. 4.545.941.

30

En un aspecto, el éster es un éster de alquilo inferior, especialmente un éster metílico. Los ésteres de alquilo inferior se generan preferiblemente transesterificando un triglicérido derivado de metátesis. Por ejemplo, la metátesis cruzada de un aceite natural con una olefina, seguida de la eliminación de productos de metátesis de hidrocarburos insaturados mediante liberación, y luego transesterificación del componente de aceite modificado con un alcohol inferior en condiciones básicas proporciona una mezcla de ésteres de alquilo inferior insaturados. La mezcla de éster de alquilo inferior insaturado puede usarse "tal cual" para formar las N,N-dialquil amidas, N,N-dialquil esteraminas y N,N-dialquil amidoaminas o puede purificarse para aislar determinados ésteres de alquilo antes de formar los derivados de los ácidos grasos.

35

#### Bases

40 Los limpiadores de superficies duras preferiblemente incluyen una base. Las bases adecuadas incluyen hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos, silicatos, metasilicatos de metales alcalinos y alcalinotérreos. Las alcanolaminas, tales como etanolamina o isopropanolamina, también pueden usarse para ajustar la alcalinidad de la formulación. Cuando está presente, la base se usa típicamente en una cantidad dentro del intervalo de 0,1 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 2% en peso, y más preferiblemente de 0,2 a 1% en peso. Los carbonatos de metal alcalino tales como el carbonato de sodio son particularmente preferidos.

#### Tensoactivos

Los limpiadores acuosos de superficies duras comprenden uno o más tensoactivos seleccionados entre tensoactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros (o zwitteriónicos). La cantidad de tensoactivo en el limpiador es de 0,1 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 4% en peso, y lo más preferiblemente de 0,2 a 3% en peso. Se pueden usar combinaciones de diferentes tensoactivos. Comúnmente, un tensoactivo aniónico se combina con un tensoactivo no iónico o anfótero. Los tensoactivos adecuados son generalmente conocidos en la técnica. Si se desea, uno o más de los tensoactivos se pueden derivar de una materia prima basada en metátesis.

#### Tensoactivos aniónicos

Los tensoactivos aniónicos adecuados son bien conocidos en la técnica. Incluyen, por ejemplo, sulfatos de alquilo, sulfatos de alquil éter, sulfonatos de olefina, ésteres alquílicos  $\alpha$ -sulfonados (en particular ésteres metílicos  $\alpha$ -sulfonados), carboxilatos alquílicos  $\alpha$ -sulfonados, alquil aril sulfonatos, sulfoacetatos, sulfosuccinatos, alcano sulfonatos y alcoxilato sulfonatos de alquilfenol, y similares, y mezclas de los mismos.

En particular, los tensoactivos aniónicos útiles en esta invención incluyen los descritos en McCutcheon's Detergents & Emulsifiers (M.C. Publishing, N. American Ed., 1993); Schwartz et al., Surface Active Agents, Their Chemistry and Technology (Nueva York: Interscience, 1949); y en las patentes de los Estados Unidos Nos. 4.285.841 y 3.919.678.

Los tensoactivos aniónicos adecuados incluyen sales (por ejemplo, sales de sodio, potasio, amonio y amonio sustituido tales como sales de mono, di y trietanolamina) de tensoactivos de sulfato, sulfonato, carboxilato y sarcosinato aniónicos. Otros tensoactivos aniónicos adecuados incluyen isetionatos (por ejemplo, isetionatos de acilo), tauratos de N-acilo, amidas grasas de metil taurida, alquilsuccinatos, glutamatos, sulfoacetatos y sulfosuccinatos, monoésteres de sulfosuccinato (especialmente monómeros  $C_{12}$ - $C_{18}$  saturados e insaturados), diésteres de sulfosuccinato (especialmente diésteres  $C_6$ - $C_{14}$  saturados e insaturados) y sarcosinatos de N-acilo. También son adecuados los ácidos resínicos y los ácidos resínicos hidrogenados, tales como colofonia, colofonia hidrogenada y ácidos resínicos y ácidos resínicos hidrogenados presentes en o derivados del aceite de sebo.

Los tensoactivos aniónicos adecuados incluyen sulfatos de alquilo primarios y secundarios lineales y ramificados, etoxisulfatos de alquilo, sulfatos de oleil glicerol grasos, sulfatos etoxilados de alquil fenol, éter sulfatos de óxido de etileno de alquil fenol, los sulfatos de acilo  $C_5$ - $C_{17}$ -N-(alquilo  $C_1$ - $C_4$ ) y -N-(hidroxialquil  $C_1$ - $C_2$ )glucamina y sulfatos de alquilpolisacáridos tales como los sulfatos de alquilpoliglucósido. Los sulfatos de alquilo preferidos incluyen sulfatos de alquilo  $C_8$ - $C_{22}$ , más preferiblemente  $C_8$ - $C_{16}$ . Los etoxisulfatos de alquilo preferidos son sulfatos de alquilo  $C_8$ - $C_{22}$ , más preferiblemente  $C_8$ - $C_{16}$  que se han etoxilado con de 0,5 a 30, más preferiblemente de 1 a 30, moles de óxido de etileno por molécula.

Otros tensoactivos aniónicos adecuados incluyen sales de sulfonatos de alquilbenceno  $C_5$ - $C_{20}$  lineales, sulfonatos de alquil éter, sulfonatos de alcano primarios o secundarios  $C_6$ - $C_{22}$ , sulfonatos de olefina  $C_6$ - $C_{24}$ , sulfonatos de glicerol, alquilo, sulfonatos de acil glicerol grasos, sulfonatos de oleil glicerol grasos y cualquier mezcla de los mismos.

Los tensoactivos aniónicos adecuados incluyen sulfonatos de alquilo  $C_8$ - $C_{22}$ , preferiblemente  $C_8$ - $C_{18}$ , y sulfonatos de  $\alpha$ -olefina  $C_8$ - $C_{22}$ , preferiblemente  $C_{12}$ - $C_{18}$ . Los tensoactivos de carboxilato aniónicos adecuados incluyen tensoactivos de carboxilatos de alquil etoxi, tensoactivos de alquil polietoxi policarboxilato y jabones ("alquil carboxilos"). Los sulfosuccinatos preferidos son sulfosuccinatos  $C_8$ - $C_{22}$ , preferiblemente monoalquil sulfosuccinatos  $C_{10}$ - $C_{16}$  tales como lauret sulfosuccinato disódico.

Los tensoactivos aniónicos adecuados incluyen sarcosinatos de la fórmula  $RCON(R^1)CH_2COOM$ , en donde R es un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado  $C_5$ - $C_{22}$ ,  $R^1$  es alquilo  $C_1$ - $C_4$  y M es un ion. Los sarcosinatos preferidos incluyen sarcosinatos de miristil y oleoil metilo como sales de sodio. Más preferiblemente, el sarcosinato es un sarcosinato  $C_{10}$ - $C_{16}$ .

Los tensoactivos aniónicos adecuados incluyen sulfoacetatos de alquilo de la fórmula  $RO(CO)CH_2SO_3M$ , en donde R es alquilo  $C_{12}$ - $C_{20}$  y M es un ion, preferiblemente sulfoacetatos de laurilo y miristilo como sales de sodio.

Muchos agentes tensoactivos aniónicos adecuados están disponibles comercialmente a través de Stepan Company y se venden bajo las marcas comerciales Alpha-Step®, Bio-Soft®, Bio-Terge®, Cedepal®, Nacconol®, Ninate®, Polystep®, Steol®, Stepanate®, Stepanol®, Stepantan® y Steposol®. Para más ejemplos de tensoactivos aniónicos adecuados, véase la patente de Estados Unidos No. 6.528.070.

Se describen ejemplos adicionales de tensoactivos aniónicos adecuados en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.929.678, 5.929.022, 6.399.553, 6.489.285, 6.511.953, 6.949.498 y la solicitud de patente de Estados Unidos No. 2010/0184855.

#### Tensoactivos catiónicos

Los tensoactivos catiónicos adecuados incluyen sales de amina grasa (que incluyen sales de diamina o poliamina), sales de amonio cuaternario, sales de etoxilatos de aminas grasas, etoxilatos de aminas grasas cuaternizadas y similares, y mezclas de los mismos. Los tensoactivos catiónicos útiles se describen en McCutcheon's Detergents & Emulsifiers (M.C. Publishing, N. American Ed., 1993); Schwartz et al., Surface Active Agents, Their Chemistry and

Technology (Nueva York: Interscience, 1949) y en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.155.591; 3.929.678; 3.959.461; 4.275.055; y 4.387.090. Los aniones adecuados incluyen halógeno, sulfato, metosulfato, etosulfato, tosilato, acetato, fosfato, nitrato, sulfonato, carboxilato y similares.

5 Las sales de amonio cuaternario adecuadas incluyen haluros de alquilamonio de una sola cadena larga o triple cadena corta, en donde el grupo alquilo de cadena larga tiene de aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono y se deriva de ácidos grasos de cadena larga, y en donde los grupos alquilo de cadena corta pueden ser iguales o diferentes, pero preferiblemente son independientemente metilo o etilo. Los ejemplos específicos incluyen cloruro de cetiltrimetilamonio y cloruro de lauriltrimetilamonio. Los tensoactivos catiónicos preferidos incluyen cloruro de octiltrimetilamonio, cloruro de deciltrimetilamonio, bromuro de dodeciltrimetilamonio, cloruro de dodeciltrimetilamonio y  
10 similares. El cloruro de cetrimonio (cloruro de hexadeciltrimetilamonio) suministrado como Ammonyx® Cetac 30, producto de la compañía Stepan) es un ejemplo preferido.

15 Las sales de aminas grasas primarias, secundarias y terciarias también son tensoactivos catiónicos adecuados. Los grupos alquilo de tales sales de aminas tienen preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 22 átomos de carbono, y pueden estar sustituidos o no sustituidos. Se prefieren las sales de amina secundaria y terciaria, y las sales de amina terciaria son particularmente preferidas. Las sales de amina adecuadas incluyen las sales de halógeno, acetato, fosfato, nitrato, citrato, lactato y sulfato de alquilo. Sales de, por ejemplo, estearamidopropil dimetilamina, dietilaminoetil estearamida, dimetil estearamina, dimetil sojamina, sojamina, miristilamina, tridecilamina, etil estearilamina, N-sebopropano diamina, estearilamina etoxilada, cloruro de hidrógeno de estearilamina, cloruro de sojamina, formiato de estearilamina, dicloruro de N-sebopropano diamina, citrato de estearamidopropil dimetilamina y  
20 similares son útiles en este documento.

25 Los tensoactivos catiónicos adecuados incluyen imidazolininas, imidazolinios y piridinius, y similares, tales como, por ejemplo, 2-heptadecil-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-etanol, cloruro de 4,5-dihidro-1-(2-hidroxi)etil)-2-isoheptadecil-1-fenilmetilimidazolío, y cloruro de 1-[2-oxo-2-[[2-[(1-oxooctadecil)oxi]etil]-amino]etil]piridinio. Para más ejemplos, véase la patente de los Estados Unidos No. 6.528.070. Otros tensoactivos catiónicos adecuados incluyen esteraminas cuaternizadas o "esterquats", como se describe en la patente de Estados Unidos No. 5.939.059. El tensoactivo catiónico puede ser una DMAPA u otro material de amonio cuaternario a base de amidoamina, que incluye diamidoamina cuaternaria. También puede ser un compuesto di o policuaternario (por ejemplo, un diéster cuaternario o una diamidoamina cuaternaria). Los compuestos antimicrobianos, tales como los haluros de alquildimetilbencilamonio o sus mezclas con otros compuestos cuaternarios, son también tensoactivos catiónicos adecuados. Un ejemplo es una  
30 mezcla de un cloruro de alquil dimetilbencil amonio y un cloruro de alquil dimetil etilbencilamonio, comercialmente disponible a través de Stepan Company como BTC® 2125M.

Muchos tensoactivos catiónicos adecuados están disponibles comercialmente a través de Stepan Company y se venden bajo las marcas comerciales Ammonyx®, Accosoft®, Amphosol®, BTC®, Stepanquat® y Stepantex®. Para ejemplos adicionales de tensoactivos catiónicos adecuados, véase la patente de Estados Unidos No. 6.528.070.

35 Tensoactivos no iónicos o anfóteros

Los tensoactivos no iónicos típicamente funcionan como agentes humectantes, hidrótrofos y/o acopladores. Los tensoactivos no iónicos no tienen fracciones cargadas. Los tensoactivos no iónicos adecuados incluyen, por ejemplo, alcoholes grasos, ésteres grasos de alcohol, etoxilatos de alcohol graso, etoxilatos de alquilfenol, copolímeros de bloque de alcoxilato, amidas grasas alcoxiladas, amidas grasas, alcoxilatos de aceite de ricino, ésteres de poliol, ésteres metílicos grasos, ésteres de glicerol, ésteres grasos de glicol, etoxilatos de amina de sebo, ésteres de polietilenglicol, y  
40 similares. Se prefieren los etoxilatos de alcohol graso.

Los tensoactivos anfóteros (o zwitteriónicos) tienen grupos tanto catiónicos como aniónicos en la misma molécula, típicamente en un amplio intervalo de pH. Los tensoactivos anfóteros adecuados incluyen, por ejemplo, óxidos de aminas, betaínas, sulfobetaínas y similares. Los ejemplos específicos incluyen óxido de cocoamidopropilamina, óxido de cetamina, óxido de lauramina, óxido de miristilamina, óxido de estearamina, alquil betaínas, cocobetaínas y amidopropil betaínas (por ejemplo, lauril betaínas, cocoamidopropil betaínas, lauramidopropil betaínas) y combinaciones de los  
45 mismos.

Otros agentes tensoactivos no iónicos y anfóteros adecuados se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.814.590, 6.281.178, 6.284.723, 6.605.584 y 6.511.953.

50 Disolventes orgánicos

Se incluye opcionalmente un disolvente orgánico, preferiblemente uno soluble en agua, en los limpiadores de superficies duras. Los disolventes preferidos incluyen alcoholes, glicoles, glicol éteres, ésteres de glicol éter, amidas, ésteres y similares. Los ejemplos incluyen alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dioles C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, glicol éteres C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub> y mezclas de los mismos. Los alcoholes adecuados incluyen, por ejemplo, metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, alcohol amílico y mezclas de los mismos. Los glicol éteres adecuados incluyen, por ejemplo, n-butil éter de  
55 etilenglicol, n-propil éter de etilenglicol, metil éter de propilenglicol, n-propil éter de propilenglicol, terc-butil éter de propilenglicol, n-butil éter de propilenglicol, n-butil éter de dietilenglicol, metil éter de dipropilenglicol, y similares, y

mezclas de los mismos. Ésteres de glicol éter adecuados incluyen, por ejemplo, acetato de propilenglicol metil éter, acetato de propilenglicol n-butil éter y similares.

Cuando se incluyen, los disolventes orgánicos se usan típicamente en una cantidad dentro del intervalo de 0,5 a 25% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso, y más preferiblemente de 3 a 8% en peso.

- 5 Otros disolventes orgánicos adecuados para usar en limpiadores de superficies duras son bien conocidos en la técnica y se han descrito, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.814.590, 6.284.723, 6.399.553 y 6.605.584, y en la publicación de la solicitud patente de Estados Unidos No. 2010/0184855.

Otros componentes

- 10 El limpiador de superficies duras puede incluir componentes convencionales adicionales. Comúnmente, los limpiadores incluyen uno o más aditivos tales como adyuvantes, reguladores, abrasivos, electrolitos, agentes blanqueadores, fragancias, colorantes, agentes de control de formación de espuma, agentes antimicrobianos, espesantes, pigmentos, potenciadores del brillo, enzimas, detergentes, tensoactivos, codisolventes, dispersantes, polímeros, siliconas, hidrótopos, y similares.

- 15 La invención incluye un método para eliminar tinta permanente de una superficie dura. El método comprende aplicar a la superficie dura una composición limpiadora de la invención como se describió anteriormente, y luego retirar la composición limpiadora usada de la superficie dura limpia por cualquier medio adecuado, tal como limpiar con una toalla de papel o tela. Para retirar el limpiador usado, bastará con rociar el limpiador sobre una superficie dura inclinada o vertical y permitir que el líquido se drene y se evapore de la superficie.

Concentrados

- 20 En otro aspecto, la invención se refiere a un concentrado limpiador de superficies duras diluible. El concentrado comprende de 1 a 50% en peso de un monoterpeneo; 1 a 50% en peso de un derivado de ácido graso C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> seleccionado entre N,N-dialquil amidas, N,N-dialquil esteraminas y N,N-dialquil amidoaminas; y 1 a 50% en peso de uno o más tensoactivos seleccionados de tensoactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros. Ya se han descrito monoterpeneos, N,N-dialquil amidas, N,N-dialquil esteraminas, N,N-dialquil amidoaminas y tensoactivos adecuados.

- 25 Preferiblemente, los concentrados comprenden además una cantidad mínima de agua necesaria para solubilizar los otros componentes. Preferiblemente, la cantidad de agua utilizada está dentro del intervalo de 1 a 20% en peso, más preferiblemente de 1 a 10% en peso. El formulador o incluso el cliente final pueden diluir el concentrado con agua para uso normal.

Eliminadores de grafitis

- 30 En otro aspecto, la invención se refiere a eliminadores de grafitis que comprenden los limpiadores o concentrados acuosos de la invención. Las composiciones preferidas son simplemente los limpiadores acuosos descritos anteriormente. Los eliminadores de grafitis efectivos acuosos son generalmente desconocidos en la técnica. Sin embargo, puede ser deseable incluir otros disolventes orgánicos (por ejemplo, glicol éteres, N-metil-2-pirrolidona o similares), agentes tixotrópicos, agentes blanqueadores de tintes u otros componentes en estas composiciones como se describe en las patentes de los Estados Unidos Nos. 5.346.640; 5.712.234; 5.773.091; y 6.797.684. En algunos casos, el eliminador de grafitis utilizará los concentrados de la invención y puede contener una alta proporción de disolvente orgánico. Los removedores de grafitis de la invención deben ser particularmente efectivos para eliminar los grafitis creados con marcadores permanentes, incluido el marcador permanente negro.

Otras aplicaciones

- 40 En otro aspecto, la invención se refiere a un marcador permanente que tiene un "borrador" incorporado o unido que utiliza el limpiador o concentrado acuoso de superficies duras descrito anteriormente. El borrador podría diseñarse para dispensar una pequeña cantidad de fluido a presión para decolorar marcas permanentes involuntarias. El experto considerará otras posibilidades similares, tales como un "lápiz corrector" autónomo que tiene un depósito que contiene el producto de limpieza o el concentrado de la invención. Esto podría usarse para "dibujar" sobre marcas de tinta permanentes para borrar la tinta. También se contemplan los "fluidos correctores" que podrían aplicarse con un bolígrafo o cepillo para eliminar el marcador permanente de las superficies duras. Tal fluido puede ser valioso para eliminar la tinta permanente utilizada accidentalmente (o incluso intencionadamente) en una pizarra blanca de borrado en seco, por ejemplo.

Los siguientes ejemplos simplemente ilustran la invención.

- 50 Síntesis de materias primas:

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



Los procedimientos de la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos No. 2011/0113679 se utilizan para generar materias primas C10-0 y C12-0 de la siguiente manera:

- 5 Ejemplo 1A: metátesis cruzada de aceite de soja y 1-buteno. Se purga un reactor Parr limpio, seco con chaqueta de acero inoxidable de 19 L (5 galones) equipado con un tubo de inmersión, agitador superior, bobinas internas de enfriamiento/calentamiento, sonda de temperatura, válvula de muestreo y válvula de alivio con argón a 103 KPa (15 psig). Se añade aceite de soja (SBO, 2,5 kg, 2,9 moles, Costco,  $M_n = 864,4$  g/mol, 85% en peso de insaturación, burbujeado con argón en un recipiente de 19 L (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 purga a 69 KPa (10 psig). La válvula de tubo de inmersión está conectada a un cilindro de 1-buteno (Airgas, grado CP, presión de espacio de cabeza de 228 KPa (33 psig), > 99% en peso) y se presuriza nuevamente a 103 KPa (15 psig) con 1-buteno. El reactor se purga de nuevo a 69 KPa (10 psig) para eliminar el argón residual. El SBO se agita a 350 rpm y 9-15°C por debajo de 124-193 KPa (18-28 psig) de 1-buteno hasta que 3 mol de 1-buteno por enlace de olefina de SBO se transfieren al reactor (~ 2,2 Kg de 1-buteno por encima de 4-5 h).

Una solución en tolueno de [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro-rutenio(3-metil-2-butenilideno) (tríciclohexilfosfina) (C827, Materia) se prepara en un recipiente a presión Fischer-Porter disolviendo 130 mg de catalizador en 30 g de tolueno (10 ppm de mol por mol de enlace de olefina de SBO). La mezcla de catalizador se agrega al reactor a través del tubo de inmersión del reactor presurizando el espacio de cabeza dentro del recipiente Fischer-Porter con argón a 345-414 KPa (50-60 psig). El recipiente Fischer-Porter y el tubo de inmersión se enjuagan con tolueno adicional (30 g). La mezcla de reacción se agita durante 2,0 ha 60°C y luego se deja enfriar a temperatura ambiente mientras se purgan los gases en el espacio de cabeza.

Después de que se libera 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, SBO al 2% p/p, 58 g) y una barra de agitación magnética. La mezcla de reacción se agita a 85°C bajo atmósfera de argón. Después de 2 h, tiempo durante el cual se purga cualquier 1-buteno remanente, la mezcla de reacción se enfría a 40°C y se filtra a través de una frita de vidrio. Una alícuota de la mezcla de producto se transesterifica con NaOMe al 1% p/p en metanol a 60°C. Por cromatografía de gases (GC), contiene: 9-decenoato de metilo (22% en peso), 9-dodecenoato de metilo (16% en peso), 9-octadecenoato de dimetilo (3% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (3% en peso).

Los resultados se comparan favorablemente con los rendimientos calculados para una mezcla de 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 (1,8% en peso).

Ejemplo 1B. El procedimiento del Ejemplo 1A generalmente es seguido por 1,73 kg de SBO y 3 mol de 1-buteno/SBO doblemente enlazado. Una alícuota de la mezcla del producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describió anteriormente. Los productos (por GC) 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 generalmente es seguido por 1,75 kg SBO y 3 mol de 1-buteno/SBO doblemente enlazado. Una alícuota de la mezcla del producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describió 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 generalmente es seguido por 2,2 kg SBO y 3 mol de 1-buteno/SBO doblemente enlazado. Además, el tolueno utilizado para transferir el catalizador (60 g) se reemplaza por SBO. Una alícuota de la mezcla del producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describió 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 a partir de triglicéridos modificados. Un matraz de fondo redondo de 12 L equipado con una barra de agitación magnética, manto calefactor y controlador de temperatura se carga con los productos de reacción combinados de los Ejemplos 1A-1D (8,42 kg). Un condensador de enfriamiento con una entrada de vacío está unido al cuello del medio del matraz y se conecta un matraz receptor 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: 267-21 mPa (2000-160  $\mu$ torr). Después de eliminar los hidrocarburos volátiles, quedan 5,34 kg de residuo no volátil. Una alícuota de la mezcla de producto no volátil se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describió anteriormente. Los productos (por GC) 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 también se llama "UTG-0". (Un producto análogo elaborado de aceite de palma se llama "PUTG-0").

## ES 2 645 946 T3

5 Ejemplo 1F. Metanólisis de triglicéridos modificados. Un matraz de fondo redondo de 12 L equipado con una barra de agitación magnética, condensador, manto calefactor, sonda de temperatura y adaptador de gas se carga con metóxido de sodio en metanol (1% p/p, 4,0 L) y la mezcla de productos no volátiles producida en el Ejemplo 1E (5,34 kg). La mezcla heterogénea de color amarillo claro resultante se agita a 60°C. Después de 1 h, la mezcla se vuelve homogénea y tiene 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.

10 Ejemplo 1G. Aislamiento de materias primas de éster metílico. Un matraz de fondo redondo de 12 L provisto de un agitador magnético, columna empacada y controlador de temperatura se carga con la mezcla de éster metílico producida en el ejemplo 1F (5,03 kg), y el matraz se coloca en una manta calefactora. La columna de vidrio mide 5 cm x 91 cm (2" x 36") y contiene monturas de acero inoxidable Pro-Pak<sup>MR</sup> de 0,41 cm (0,16") (Cannon Instrument Co.). La columna está unida a una cabeza de destilación fraccionada a la que se acopla un matraz previamente pesado de 1 L para la recolección de fracciones. La destilación se realiza al vacío (13,3-16,0 mPa (100-120 µtorr)). Se usa una relación de reflujo de 1:3 para aislar el 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 GC) se muestran en la Tabla 1. Una relación de reflujo de 1:3 se refiere a 1 gota recogida por cada 3 gotas enviadas de regreso a la columna de destilación. La combinación de fracciones apropiadas produce 9-decenoato de metilo (1,46 kg, 99,7% de pureza) y 9-dodecenoato de metilo (0,55 kg, > 98% de pureza).

20 La materia prima C14-0 se prepara mediante un procedimiento análogo al utilizado para producir C12-0, excepto que se usa 1-hexeno como reactivo de metátesis cruzada en lugar de 1-buteno.

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

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

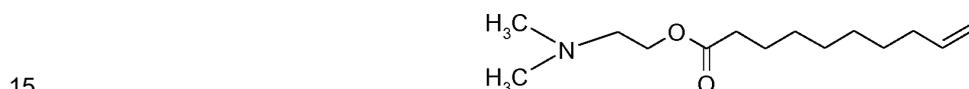
Preparación de ácidos grasos a partir de ésteres de metilo

Los ésteres de metilo C10-0, C12-0 y C14-0 se convierten en sus ácidos grasos respectivos (por ejemplo, C10-36 y C12-39) de la siguiente manera.

5 Se agrega una solución de hidróxido de potasio/glicerina (16-17% en peso de KOH) a un matraz equipado con un agitador superior, un termopar y burbujeo de nitrógeno, y la solución se calienta a ~ 100°C. El éster metílico se agrega después a la solución de KOH/glicerina. Se usa un exceso de KOH (2-4 moles de KOH por mol de éster metílico); para los monoésteres, la relación molar es aproximadamente 2, y para los diésteres aproximadamente 4. La temperatura de reacción se eleva a 140°C y el calentamiento continúa hasta que el análisis por cromatografía de gases indica la conversión completa. Se agrega agua desionizada de modo que la relación en peso de la mezcla de reacción al agua es aproximadamente 1,5. La solución se calienta a 90°C para fundir cualquier sal de ácido graso que pueda haberse solidificado. Se agrega ácido sulfúrico (solución al 30%) y se mezcla bien para convertir la sal en ácido graso libre, y se dejan separar las capas. La capa acuosa se drena, y la capa de ácido graso se lava con agua hasta que los lavados acuosos son neutros. Los ácidos grasos crudos se usan "tal cual" para elaborar las esteraminas.

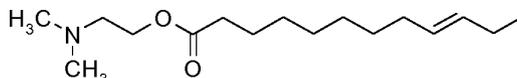
Preparación esteramina

C10-6: Éster de DMEA C10



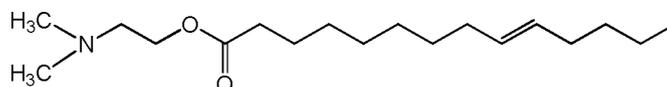
20 Se cargan ácido graso C10-36 (153,7 g, 0,890 mol) y N,N-dimetiletanolamina (142,7 g, 1,60 mol) en un matraz equipado con manta calefactora, controlador de temperatura, agitador mecánico, burbujeo de nitrógeno, columna de Oldershaw de 5 platos y condensador. La mezcla se calienta gradualmente a 180°C mientras que la temperatura del destilado en la parte superior se mantiene por debajo de 105°C. Después de que la temperatura de la mezcla de reacción alcanza 180°C, se mantiene a esta temperatura durante la noche. Contenido de ácidos grasos libres por RMN <sup>1</sup>H: 5% (esencialmente completo). La mezcla se enfría a 90°C y se retiran la columna, el condensador y el burbujeo de nitrógeno. El vacío se aplica en incrementos de 2,7 KPa (20 mm de Hg) durante ~1 h, se mantiene a 2,7 KPa (20 mm de Hg) durante 0,5 h, luego se mejora a vacío total durante 1,5 h. El producto de esteramina, C10-6, tiene un valor de dimetiletanolamina sin reaccionar de 0,41%. La pureza se confirma mediante un espectro de RMN <sup>1</sup>H satisfactorio.

25 C12-6: Éster de DMEA C12



30 Se cargan ácido graso C12-39 (187,2 g, 0,917 mol) y N,N-dimetiletanolamina (147,1 g, 1,65 mol) en un matraz equipado con manta calefactora, controlador de temperatura, agitador mecánico, burbujeo de nitrógeno, columna de Oldershaw de 5 platos y condensador. La mezcla se calienta gradualmente a 180°C mientras que la temperatura del destilado en la parte superior se mantiene por debajo de 105°C. Después de que la temperatura de la mezcla de reacción alcanza 180°C, se mantiene a esta temperatura durante la noche. Contenido de ácidos grasos libres: 1,59%. La mezcla se enfría a 90°C y se retiran la columna, el condensador y el burbujeo de nitrógeno. Después de la separación usual al vacío, el producto de esteramina, C12-6, tiene un valor de dimetiletanolamina sin reaccionar de 0,084%. La pureza se confirma mediante un espectro de RMN <sup>1</sup>H satisfactorio.

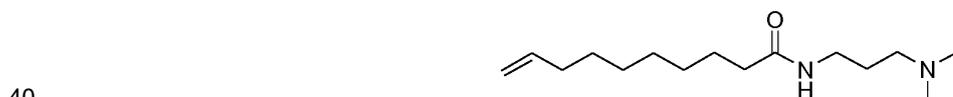
35 C14-3: Éster de DMEA C14



El éster de DMEA C14 se prepara análogamente a C12-6 comenzando con el correspondiente ácido graso C14.

Preparación de amidoamina

C10-17: amida de DMAPA C10

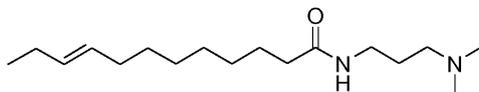


Se carga un matraz de fondo redondo con éster metílico C10-0 (500 g), DMAPA (331 g) y solución de metóxido sódico/MeOH (0,5% en peso de metóxido sódico con base en la cantidad de éster metílico). El contenido se calienta lentamente a 140°C y se mantiene durante 6 h. La mezcla de reacción se somete a vacío (110°C a 150°C). Después de enfriar a temperatura ambiente, se analiza el producto, C10-17. Valor de amina: 224,1 mg de KOH/g; valor de yodo:

## ES 2 645 946 T3

102,6 g de I<sub>2</sub>/100 g de muestra; aminos valorables: 99,94%. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 5,75 (CH<sub>2</sub>=CH-); 4,9 (CH<sub>2</sub>=CH-); 3,3 (-C(O)-NH-CH<sub>2</sub>-); 2,15 (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

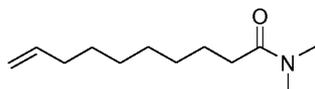
C12-17: Amida de DMAPA C12



- 5 Se carga un matraz de fondo redondo con 9-dodecenoato de metilo ("C12-0", 670 g). La mezcla se agita mecánicamente y se agrega DMAPA (387 g). Se coloca una trampa Dean-Stark al reactor, y se agrega metóxido de sodio (solución al 30% en peso, 11,2 g). La temperatura se eleva a 130°C durante 1,5 h, y se recoge el metanol. Después de recuperar 100 g de destilado, la temperatura se eleva a 140°C y se mantiene durante 3 h. La RMN <sup>1</sup>H muestra la reacción completa. La mezcla se enfría a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla luego se calienta a 110°C y se recupera DMAPA al vacío. La temperatura se eleva lentamente a 150°C durante 1,5 h y se mantiene a 150°C durante 1 h. El producto, amidoamina C12-17, se enfría a temperatura ambiente. Valor de amina: 202,1 mg de KOH/g; valor de yodo: 89,5 g de I<sub>2</sub>/100 g de muestra; DMAPA libre: 0,43%; aminos valorables; 100,3%. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ: 5,4 (-CH=CH-); 3,3 (-C(O)-NH-CH<sub>2</sub>-); 2,2 (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).
- 10

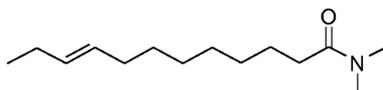
Preparación de dialquil amida

- 15 C10-25: amida de DMA C10



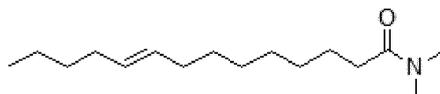
- 20 Se carga un matraz de fondo redondo con materia prima de éster metílico C10-0 (235 g) y la mezcla se desgasifica con nitrógeno. Se agrega metóxido de sodio (5 g de solución al 30% en metanol) a través de una jeringa y la mezcla se agita durante 5 min. Se agrega lentamente dimetilamina (67 g) a través del tubo de inmersión debajo de la superficie. 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, 2,7 KPa (20 mm de Hg)). Rendimiento: 241,2 g (96,3%). Valor de yodo = 128,9 g de I<sub>2</sub>/100 g de muestra. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 5,8 (CH<sub>2</sub>=CH-); 4,9 (CH<sub>2</sub>=CH-); 2,8-3,0 (-C(O)-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,25 (-CH<sub>2</sub>-C(O)-). Contenido de éster (por RMN <sup>1</sup>H): 0,54%.

C12-25: amida de DMA C12



- 25 Se carga un matraz de fondo redondo con materia prima de 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 luego se agrega metóxido de sodio (30 g de solución al 30% en metanol) mediante una jeringa. Se establece un vacío estático (-101 KPa (-30" de Hg)) y luego se agrega lentamente dimetilamina ("DMA", 190,3 g, 4,22 mol) a través del tubo de inmersión debajo de la superficie. Cuando la presión se iguala, se abre el reactor a la sobrecarga de nitrógeno y la temperatura se incrementa a 70°C durante 1,0 h. El reactor se enfría a temperatura ambiente y se interrumpe la adición de DMA. La calefacción se reanuda a 80°C y se introduce lentamente DMA a través de la superficie y se mantiene durante 2,0 h. Luego se aumenta la temperatura a 90°C y se mantiene durante 1,0 h. La espectroscopía de RMN <sup>1</sup>H indica > 98% de conversión. La mezcla se enfría a 75°C y se aplica vacío total para eliminar el metanol y el exceso de DMA. el catalizador se detiene añadiendo ácido sulfúrico acuoso al 50% (16,3 g) y la mezcla se agita vigorosamente durante 10 minutos. Se agrega agua desionizada (200 mL) y todos los contenidos se transfieren a un recipiente de drenaje por el fondo. Se retira la capa acuosa. El lavado se repite con 300 mL y luego con 150 mL de agua desionizada. Se agregan aproximadamente 50 mL de una solución de NaCl al 20% y la mezcla se asienta durante la noche. La capa inferior se elimina y el producto se transfiere de vuelta al reactor. El producto se calienta a 75°C y se aplica vacío para eliminar el agua residual. La amida se recupera por destilación al vacío a 120°C. La fracción de amida se coloca al vacío total a 135°C hasta que el contenido de éster está por debajo del 1%. Contenido final de éster: 0,7%. Rendimiento: 875 g (91,9%).
- 30
- 35
- 40

C14-8: amida de DMA C14



- 45 La amida de DMA C14 se prepara análogamente a C12-25 comenzando con la materia prima de éster metílico C14 correspondiente.

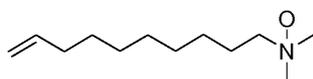
Preparación de óxido de amina:

C10-38: amina C10



5 Se agrega lentamente amida C10-25 (475 g) durante 3 horas a una suspensión de THA de agitación de LiAlH<sub>4</sub> (59,4 g) bajo atmósfera de nitrógeno mientras se mantiene la temperatura a 11-15°C. La mezcla se calienta a temperatura ambiente y se agita durante la noche. La mezcla se enfría en un baño de hielo y se agrega agua (60 g) con precaución, seguido de una solución acuosa de NaOH al 15% (60 g) y luego se añade agua adicional (180 g). La mezcla se calienta a temperatura ambiente y se agita durante 1 h. La mezcla se filtra y la torta del filtro se lava con THF. Los filtrados se combinan y concentran. El análisis por RMN del producto crudo indica que contiene aproximadamente un 16% de 9-decen-1-ol, un producto secundario formado durante la reducción de la amida. Para secuestrar el alcohol, se debe agregar anhídrido ftálico, formando así el medio éster/ácido. La mezcla del producto se calienta a 60°C y se agrega anhídrido ftálico (57,5 g) en porciones. El análisis de RMN de la mezcla muestra el consumo completo del alcohol, y la mezcla se destila al vacío para aislar C10-38. Valor de amina: 298,0 mg de KOH/g; valor de yodo: 143,15 g de I<sub>2</sub>/100 g de muestra; % de humedad: 0,02%. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 5,8 (CH<sub>2</sub>=CH-); 4,9 (CH<sub>2</sub>=CH-); 3,7 (-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

15 C10-39: óxido de amina C10



20 Se carga un matraz de fondo redondo con amina C10-38 (136 g), agua (223 g) y Hamp-Ex 80 (solución de pentaacetato de dietiltriamina pentasódica, 0,4 g). La mezcla se calienta a 50°C y se agrega hielo seco hasta que el pH es ~7,0. Cuando el pH se estabiliza, se agrega peróxido de hidrógeno (solución al 35%, 73,5 g) gota a gota, y se permite que el calentamiento exotérmico resultante caliente la mezcla a 75°C. Cuando se completa la adición de peróxido, la mezcla se mantiene a 75°C durante 18 h. La agitación continúa a 75°C hasta que el nivel de peróxido residual es < 0,2%. El análisis por RMN <sup>1</sup>H indica una reacción completa, y la solución se enfría a temperatura ambiente para producir el óxido de amina C10-39. Peróxido residual: 0,13%; amina terciaria libre: 0,63%; óxido de amina: 32,6%.

Limpiadores acuosos de superficies duras

25 Los limpiadores acuosos multiuso se formulan combinando agua, carbonato de sodio, un tensoactivo aniónico (Biosoft® D-40, sulfonato de dodecibenceno sódico, 40% de activos, producto de Stepan Company), un tensoactivo no iónico (Biosoft® N91-6, etoxilato 6EO de alcohol C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>, producto de Stepan), un terpeno (aceite de limón o d-limoneno) y una N,N-dialquilamida grasa en las cantidades indicadas en la Tabla 2 y se mezcla para obtener una solución clara y homogénea.

30 Para probar los limpiadores, la palabra "Prueba" se escribe dos veces (aproximadamente 25 cm (10 pulgadas) de distancia) con un marcador permanente Sharpie negro en un escritorio. Las formulaciones de prueba y de control se rocían en la superficie, y los cambios en la apariencia de la marca se anotan como en función del tiempo.

35 Las composiciones de la invención con aceite de limón o d-limoneno más una amida hacen que el marcado se desvanezca, usualmente en 2 minutos dependiendo de la composición. La formulación de control (Ejemplo Comparativo 5), con propilenglicol n-butil éter en lugar de la amida, muestra poco o ningún cambio después de 5 minutos de tiempo de contacto. La decoloración más rápida de la marca permanente se logra cuando se usa una base (por ejemplo, carbonato de sodio) (véase el Ejemplo 1 frente al Ejemplo 4) y cuando se usa una amida insaturada basada en metátesis en lugar de la mezcla comercial de amida saturada, Steposol® M-8-10 (Ejemplo 1 frente al Ejemplo 3).

Tabla 2. Desempeño de los limpiadores de superficie dura sobre marcador permanente negro

Ejemplo	1	2	3	4	C5*
Aceite de limón	0,5	--	0,5	0,5	0,5
d-Limoneno	--	0,5	--	--	--
amida C10-25	0,5	0,5	--	0,5	--

## ES 2 645 946 T3

Steposol® M-8-10	--	--	0,5	--	--
Dowanol® PnB	--	--	--	--	0,5
Carbonato de sodio	0,2	0,2	0,2	--	0,2
Citrato de sodio	--	--	--	0,2	--
Biosoft® N91-6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Biosoft® D-40	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Agua	hasta 100				
% de decoloración, 2 min	50	20	--	--	--
% de decoloración, 3 min	90+	80	--	--	--
% de decoloración, 5 min	90+	--	85	30	0
Steposol® M-8-10 es una mezcla de N,N-dimetil capramida/N,N-dimetil caprilamida, producto de Stepan Dowanol® PnB = n-butyl éter de propilenglicol, producto de Dow Chemical Biosoft® N91-6 es un etoxilato 6EO de alcohol C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> , producto de Stepan, Biosoft® D-40 es sulfonato de dodecibenceno de sodio, 40% de activos, producto de Stepan, *Ejemplo Comparativo					

### Limpiadores modificados comerciales con fragancia de limón

- 5 En otra serie de experimentos, resumidos en la Tabla 3, se modifica un limpiador multiuso comercial con fragancia de limón mediante la adición de diversos derivados con función amina (0,6% de activos) con el componente cítrico ya presente en el limpiador. Por lo tanto, una muestra de 20 g del limpiador multiuso comercial con fragancia de limón se combina con 0,12 g de material 100% activo, y esta mezcla se prueba como se describió anteriormente sobre marcas de tinta negra permanente en un escritorio. Los resultados se comparan con los de una formulación de control que consiste en el limpiador comercial sin adición del derivado funcional de amina.
- 10 Como muestra la Tabla 3, con el limpiador comercial solo, no hay decoloración de la marca permanente después de cuatro minutos. En marcado contraste, C10-25, la amida insaturada derivada de metátesis, rápidamente decolora la marca en un minuto (Ejemplos 6 y 7). Otros derivados con función amina probados (éster de DMEA C14-3 y dimetil amida C14-8; véanse los Ejemplos 8-10), son más lentos para decolorar la marca, pero todavía son capaces de decolorarla en cuatro minutos. La amida de DMAPA (C12-17, Ejemplo 11) es menos efectiva, pero aún puede decolorar la marca en unos cuatro minutos. El ejemplo comparativo 12 muestra que un óxido de amina insaturado C10 basado en metátesis se comporta igual que el control, es decir, es ineficaz para decolorar la marca permanente en cuatro minutos.
- 15

Ejemplo	control	6	7	8	9	10	11	C12*
Limpiador comercial multiuso								
+ amida <b>C10-25</b> , % activo		0,6	0,6	--	--	--	--	--
+ éster de DMEA <b>C14-3</b> , % activo		--	--	0,6	0,6	--	--	--

+ amida <b>C14-8</b> , % activo		--	--	--	--	0,6	--	--
+ amida de DMAPA <b>C12-17</b> , % activo		--	--	--	--	--	0,6	--
+ óxido de amina <b>C10-39</b> , % activo		--	--	--	--	--	--	0,6
% de decoloración, 1 min	0	90+	--	10	--	70	--	0
% de decoloración, 2 min	0	--	90+	--	50	--	10	--
% de decoloración, 3 min	0	90+	--	90+	--	90+	--	0
% de decoloración, 4 min	0	--	90+	--	90+	--	30	--
Formulaciones producidas mediante la combinación de 0,12 g de material 100% activo con 20 g de un producto comercial de limpieza con fragancia de limón. El % de decoloración es un % estimado visualmente de la marca permanente.								
*Ejemplo Comparativo								

Limpiadores antibacterianos de laboratorio modificados

5 Se prepara un limpiador multiuso antibacteriano de laboratorio a partir de la formulación que se muestra en la Tabla 4. Se usa como control para las pruebas en las que C10-25 (con 0,5% de activos), la dimetil amida insaturada a base de metátesis, se usa en combinación con aceite de pino, aceite de lavanda o aceite de almendras (cada uno con 0,6% de activos). Los Ejemplos Comparativos 13 y 14 muestran que ni la amida sola ni el aceite de pino solo pueden decolorar la marca permanente. Por el contrario, la combinación de C10-25 y aceite de pino desvanece la mayor parte de la marca a los 4 minutos. Aunque el resultado es menos dramático con el aceite de pino en comparación con el aceite de limón, se logra la decoloración. El aceite de lavanda y el aceite de almendras son incluso más lentos, pero es evidente una mejora con respecto a la formulación de control.

10

Tabla 4. Rendimiento de un limpiador multiuso antibacteriano Lab modificado en marcador permanente negro							
Formulación Base (g):	control						
Ammonyx® LMDO (33% activos)	30,3						
Quelante Versene <sup>MR</sup> K4EDTA (38% activos)	5,26						
BTC® 835 (50% activos)	6,00						
Monoetanolamina	5,00						
Dowanol® PnP	15,0						
Agua	938,4						
Ejemplo	control	C13*	C14*	15	16	17	18
amida <b>C10-25</b> , % activo	0	0,5	0	0,5	0,5	0,5	0,5
aceite de pino, % activo	0	0	0,6	0,6	0,6	0	0
aceite lavanda, % activo	0	0	0	0	0	0,6	0
aceite almendra, % activo	0	0	0	0	0	0	0,6

## ES 2 645 946 T3

%	0	0	--	20	--	--	--
% de decoloración, 2 min	0	0	--	20	--	--	--
% de decoloración, 3 min	0	--	0	--	60	--	--
% de decoloración, 4 min	0	0	--	75	--	35	25
<p>Ammonyx® LMDO (óxido de lauril/miristil amidopropildimetilamina) es un producto de Stepan.</p> <p>Versene<sup>MR</sup> K4EDTA (EDTA tetrapotásico) es un producto de Dow Chemical.</p> <p>BTC® 835 (cloruro de alquil dimetilbencil amonio) es un producto de Stepan.</p> <p>Dowanol® PnP (n-propil éter de propilenglicol) es un producto de Dow Chemical</p> <p>% de decoloración se estima visualmente por el % de eliminación de la marca permanente</p> <p>* Ejemplo comparativo</p>							

Los ejemplos precedentes se refieren solo como ilustraciones. Las siguientes reivindicaciones definen la invención.

## REIVINDICACIONES

1. Un limpiador acuoso para superficies duras que comprende:

(a) 75 a 99% en peso de agua;

(b) 0,1 a 5% en peso de un monoterpeno;

5 (c) 0,1 a 5% en peso de un derivado de ácido graso C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> seleccionado del grupo que consiste en N,N-dialquil amidas, N,N-dialquil esteraminas y N,N-dialquil amidoaminas, en donde el N,N-dialquil amidas son monoinsaturadas y tienen la fórmula:



10 en la que R<sup>1</sup> es R<sup>4</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>-; R<sup>4</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>; y cada uno de R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub>- C<sub>6</sub>; y

(d) 0,1 a 5% en peso de uno o más tensoactivos seleccionados del grupo que consiste en tensoactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros.

2. El limpiador de la reivindicación 1 que comprende una mezcla de un tensoactivo aniónico y un tensoactivo no iónico.

15 3. El limpiador de la reivindicación 1 que comprende además de 0,1 a 2% en peso de una base, en donde la base se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en alcanolaminas y carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos, silicatos y metasilicatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, en donde la base es preferiblemente carbonato de sodio.

4. El limpiador de la reivindicación 1, en el que el monoterpeno comprende (i) aceite de limón o de pino, o (ii) limoneno, α-pineno, β-pineno, careno, α-terpineno, γ-terpineno, α-terpinenol, canfeno, p-cimeno, mirceno, sabineno o mezclas de los mismos.

20 5. El limpiador de la reivindicación 1, en el que el derivado de ácido graso es monoinsaturado, en el que el derivado de ácido graso monoinsaturado tiene preferiblemente al menos 1% molar de insaturación de trans-Δ<sup>9</sup>.

6. Un método para eliminar tinta permanente de una superficie dura, que comprende aplicar a la superficie dura la composición limpiadora de la reivindicación 1 y eliminar la composición limpiadora usada de la superficie dura limpia.

7. Un concentrado limpiador de superficie dura diluible que comprende:

25 (a) 1 a 50% en peso de un monoterpeno;

(b) 1 a 50% en peso de un derivado de ácido graso C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> seleccionado del grupo que consiste en N,N-dialquil amidas, N,N-dialquil aminas, y N,N-dialquil amidoaminas, en donde las N,N-dialquil amidas son monoinsaturadas y tienen la fórmula:



30 en la que R<sup>1</sup> es R<sup>4</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>-; R<sup>4</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>; y cada uno de R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub>- C<sub>6</sub>; y

(c) 1 a 50% en peso de uno o más tensoactivos seleccionados del grupo que consiste en tensoactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros.

35 8. El concentrado de la reivindicación 7 que comprende además una base seleccionada del grupo que consiste en alcanolaminas y carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos, silicatos y metasilicatos de metal alcalino o alcalinotérreo.

9. El concentrado de la reivindicación 7, en el que el monoterpeno comprende limoneno, α-pineno, β-pineno, α-terpineno, γ-terpineno, canfeno, p-cimeno, mirceno o mezclas de los mismos.

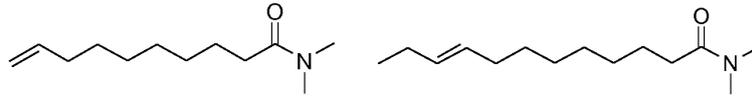
10. El concentrado de la reivindicación 7 en el que el derivado de ácido graso es monoinsaturado.

40 11. El limpiador de la reivindicación 5 o el concentrado de la reivindicación 10 en el que el derivado de ácido graso monoinsaturado es derivado de metátesis.

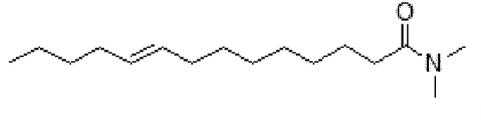
12. El limpiador de la reivindicación 1 o el concentrado de la reivindicación 7, en el que el derivado de ácido graso es una N,N-dimetil amida C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, o una N,N-dimetil amida C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> monoinsaturada derivada de metátesis.

13. El limpiador de la reivindicación 1 o el concentrado de la reivindicación 7 que comprende

(i) aceite de limón o aceite de pino y una amida que tiene la estructura:

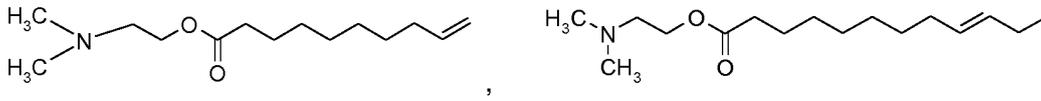


o

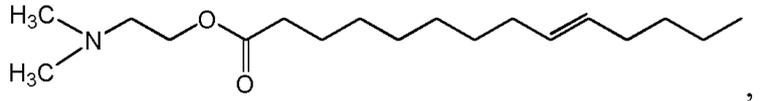


(ii) aceite de limón o aceite de pino y una esteramina que tiene la estructura:

5

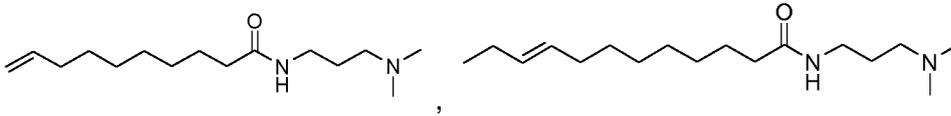


o

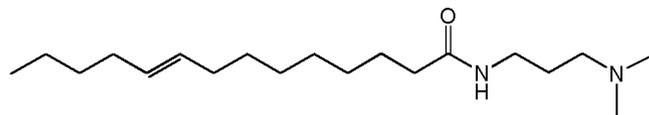


o

10 (iii) aceite de limón o aceite de pino y una amidoamina que tiene la estructura:



o



15 14. El limpiador de la reivindicación 1 o el concentrado de la reivindicación 7 que comprende además un disolvente orgánico.

20 15. El limpiador de la reivindicación 1 o el concentrado de la reivindicación 7 que comprende además uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en adyuvantes, reguladores, abrasivos, electrolitos, agentes blanqueadores, fragancias, colorantes, agentes de control de formación de espuma, agentes antimicrobianos, espesantes, pigmentos, potenciador de brillo, enzimas, detergentes, surfactantes, codisolventes, dispersantes, polímeros, siliconas e hidrótrofos.

16. Un eliminador de grafitis o fluido corrector que comprende el limpiador de la reivindicación 1 o el concentrado de la reivindicación 7.

25 17. Un marcador permanente que tiene un borrador adjunto que utiliza el limpiador de la reivindicación 1 o el concentrado de la reivindicación 7.

18. Una pluma correctora que tiene un depósito de fluido que contiene el limpiador de la reivindicación 1 o el concentrado de la reivindicación 7.