

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 798**

51 Int. Cl.:

C07C 229/00	(2006.01)	C07C 69/593	(2006.01)	C07C 303/18	(2006.01)
A01N 25/02	(2006.01)	C07C 209/12	(2006.01)		
A01N 25/30	(2006.01)	A61Q 19/10	(2006.01)		
A61K 8/44	(2006.01)	C07C 231/12	(2006.01)		
A61Q 5/02	(2006.01)	C09K 8/00	(2006.01)		
A61Q 5/12	(2006.01)	C08G 65/26	(2006.01)		
A61K 8/92	(2006.01)	C11C 3/08	(2006.01)		
A62D 1/02	(2006.01)	C08K 5/20	(2006.01)		
B01F 17/00	(2006.01)	C11D 1/28	(2006.01)		
C07C 69/533	(2006.01)	C11D 1/74	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2011 PCT/US2011/057596**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2012 WO12061093**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2011 E 11838498 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2632893**

54 Título: **Esteraminas y derivados de la metátesis del aceite natural**

30 Prioridad:

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ALLEN, DAVE R.;
BERNHARDT, RANDAL J.;
BROWN, AARON;
DAMESHEK, ANATOLIY A.;
HOLLAND, BRIAN;
MALEC, ANDREW, D.;
MASTERS, RONALD, A.;
NEPRAS, MARSHALL, J.;
SKELTON, PATTI;
WHITLOCK, LAURA LEE y
WOLFE, PATRICK SHANE

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 702 798 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

Esteraminas y derivados de la metátesis del aceite natural.

Campo de la invención

5 La invención se refiere a composiciones de esteramina y derivados que se originan a partir de recursos renovables, particularmente aceites naturales y sus productos de metátesis.

Antecedentes de la invención

10 Las "esteraminas" son por lo general productos de reacción de ácidos grasos, ésteres grasos o triglicéridos y una alcanolamina terciaria (por ejemplo, trietanolamina o N, N-dimetiletanolamina). Si bien las esteraminas tienen valor en y de sí mismas, generalmente se cuaternizan para fabricar "ésteres cuaternizados", surfactantes catiónicos que tienen utilidad en una amplia gama de aplicaciones, incluido el suavizado de telas (véanse, las Patentes de los Estados Unidos Nos. 5,670,677; 5,750,492; 6,004,913; 6,737,392; y la Publicación de la Solicitud de Patente de los estados Unidos No. 2001/0036909), cosméticos (la Patente de los Estados Unidos No. 6,914,146), acondicionador para el cabello (la Patente de los Estados Unidos No. 5,939,059), aditivos para detergentes para combustibles (la Patente de los Estados Unidos No. 5,964,907), composiciones antimicrobianas (la Patente de los Estados Unidos No. 6,420,330), dispersantes agrícolas (la Publicación de la Solicitud de Patente de los estados Unidos No. 2010/0016163), y recuperación mejorada del petróleo (la Patente de los Estados Unidos No. 7,163,056). El documento US 6,770,608 B2 se refiere a una composición de suavizante que contiene compuestos de amonio cuaternario que tienen contenido alto de diéster y bajo de triéster y a un procedimiento de preparación de la misma.

20 Los ácidos o ésteres grasos usados para hacer esteraminas y sus derivados se hacen generalmente por hidrólisis o transesterificación de triglicéridos, que son por lo general grasas animales o vegetales. En consecuencia, la porción grasa del ácido o éster tendrá por lo general 6-22 carbonos con una mezcla de cadenas saturadas e internamente insaturadas. Dependiendo de la fuente, el ácido graso o éster a menudo tiene una preponderancia de componente C₁₆ a C₂₂. Por ejemplo, la metanolisis del aceite de soja proporciona los ésteres metílicos saturados de los 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 exclusiva o predominantemente cis.

30 Las recientes mejoras en los catalizadores de metátesis (véase J. C. Mol, Green Chem. 4 (2002) 5 y J.C. Mol, Top. Catal. 27 (2004) 97) brindan la oportunidad de generar materiales de alimentación monoinsaturados de longitud de cadena reducida, que son valiosos para hacer detergentes y surfactantes, a partir de aceites naturales ricos C₁₆ a C₂₂, tales como el aceite de soja o el aceite de palma. El aceite de soja y el aceite de palma pueden ser más económicos que, por ejemplo, el aceite de coco, que es un material de partida tradicional para la fabricación de detergentes. Como explica el profesor Mol, la metátesis se basa en la conversión de olefinas en nuevos productos mediante la ruptura y reformación de los dobles enlaces carbono-carbono mediados por complejos de carbeno de metales de transición. La autometátesis de un éster graso insaturado puede proporcionar una mezcla de equilibrio de material de partida, un hidrocarburo internamente insaturado y un diéster insaturado. Por ejemplo, el oleato de metilo (metil cis-9-octadecenoato) se convierte parcialmente en 9-octadeceno y 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetilo, y ambos productos consisten predominantemente en el isómero trans. La metátesis isomeriza efectivamente el doble enlace cis del oleato de metilo para dar una mezcla de equilibrio de isómeros cis y trans tanto en el material de partida "no convertido" como en los productos de metátesis, con predominio de los isómeros trans.

40 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 fabricar de otra manera. Por ejemplo, la metátesis cruzada de oleato de metilo y 3-hexeno proporciona 3-dodeceno y 9-dodecenoato de metilo (véase también la Patente de los Estados Unidos No. 4,545,941). Las olefinas terminales son dianas sintéticas particularmente deseables, y Elevance Renewable Sciences, Inc. describió recientemente una forma mejorada de prepararlas mediante una metátesis cruzada de una olefina interna y una α -olefina en presencia de un catalizador de alquilideno de rutenio (véase la Publicación de la Solicitud de Patente de los estados Unidos No. 2010/0145086). Se describe una variedad de reacciones de metátesis cruzadas que implican una α -olefina y un éster graso insaturado (como la fuente de olefina interna). De este modo, por ejemplo, la reacción del aceite de soja con propileno seguido de hidrólisis produce, entre otras cosas, 1-deceno, 2-undecenos, 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 predominantemente la configuración trans de la insaturación, las esteraminas y sus derivados hechos de estas materias primas parecen ser desconocidos. Además, las esteraminas y sus derivados no se han fabricado a partir de los diésteres insaturados C₁₈ que se pueden preparar fácilmente mediante la autometátesis de un aceite natural.

55 En resumen, las fuentes tradicionales de ácidos grasos y ésteres usados para hacer esteraminas y sus derivados generalmente tienen predominantemente (o exclusivamente) isómeros cis y carecen de porciones grasas insaturadas de cadena relativamente corta (por ejemplo, C₁₀ o C₁₂). La química de la metátesis proporciona una oportunidad para generar precursores que tienen cadenas más cortas y en su mayoría isómeros trans, que podrían

impartir un desempeño mejorado cuando los precursores se convierten en composiciones posteriores (por ejemplo, en surfactantes). Las nuevas esteraminas y derivados C₁₈ difuncionales también están potencialmente disponibles a partir de la autometátesis del aceite natural o la autometátesis del ácido o éster insaturado C₁₀. Además de una variedad expandida de precursores, la insaturación presente en los precursores permite una mayor funcionalización, por ejemplo, mediante sulfonación o sulfitación.

Resumen de la invención

En un primer aspecto, la invención se refiere a una esteramina. La esteramina comprende un producto de reacción de un ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ derivado de la metátesis, el ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados éster con una alcanolamina terciaria, dicha esteramina tiene la fórmula $(R^1)_{3-m}-N-[(CH_2)_n-(CHCH_3)_z-O-CO-R^2]_m$ donde R¹ es alquilo C₁-C₆; R² es $-(CH_2)_7-CH=CHR^3$ o $-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CO_2R^4$; R³ es hidrógeno o alquilo C₁-C₇; R⁴ es alquilo, arilo, alquenilo, oxialquileo, polioxialquileo, éster de glicerilo sustituido o no sustituido, o un catión mono- o divalente; m= 1-3; n= 1-4; z= 0 o 1; y cuando z=0, n=2-4; y en el que cuando R³ es alquilo C₁-C₇, la esteramina tiene al menos 25% en moles de insaturación trans- Δ^9 . En un segundo aspecto, la invención incluye derivados hechos por cuaternización, sulfonación, alcoxilación, sulfatación y/o sulfitación de la esteramina del primer aspecto. En una realización, el derivado éster del ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ o ácido octadeceno-1,18-dioico es un éster de alquilo inferior. En otras realizaciones, el derivado éster es un triglicérido modificado hecho por autometátesis de un aceite natural o un triglicérido insaturado hecho por metátesis cruzada de un aceite natural con una olefina. Las realizaciones preferidas adicionales del primer y segundo aspecto de la invención se exponen en las reivindicaciones 3 a 10. Las esteraminas y sus derivados son valiosos para una amplia variedad de usos finales, incluidos limpiadores, tratamiento de telas, acondicionador para el cabello, cuidado personal (productos de limpieza líquidos, barras acondicionadoras, productos para el cuidado bucal), composiciones antimicrobianas, usos agrícolas y aplicaciones en campos petroleros. De este modo, en un tercer aspecto, la invención se refiere a una composición herbicida soluble en agua o un dispersante agrícola que comprende la esteramina del primer aspecto o el derivado del segundo aspecto. En un cuarto aspecto, la invención se refiere a un limpiador para superficies duras, un champú o acondicionador, o un limpiador personal o jabón para manos cada uno que comprende la esteramina del primer aspecto o el derivado del segundo aspecto. En un quinto aspecto, la invención se refiere a un inhibidor de corrosión para uso en aplicaciones de campos petroleros que comprende la esteramina del primer aspecto o el derivado del segundo aspecto. En un sexto aspecto, la invención se refiere a un uso de una esteramina del primer aspecto o del derivado del segundo aspecto como surfactante, emulsionante, agente de sensación en la piel, formador de película, modificador reológico, biocida, potenciador de biocida, solvente, agente de liberación, acondicionador, producto para el cuidado personal, producto para el hogar, limpiador industrial o institucional, en polimerización en emulsión, como humedecedor o dispersante en aplicaciones agrícolas, como ingrediente inerte en pesticidas, como adyuvante para la entrega de pesticidas para protección de cultivos, hogar y jardín, y aplicaciones profesionales, en aplicaciones de campos petroleros, como moderador de espuma o dispersante para la fabricación de yeso, tablero de pared de cemento, aditivos para concreto y espumas contra incendios, como coalescente para pinturas y recubrimientos, o como adhesivo a base de poliuretano.

Descripción detallada de la invención

En un aspecto, la invención se refiere a composiciones de esteramina que comprenden productos de reacción de un ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ derivado de metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados éster con una alcanolamina terciaria, como se especifica en la reivindicación 1.

El ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, el ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster usados como reactivos se derivan 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-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 los catalizadores de metátesis, estos ácidos y sus derivados éster ahora están disponibles a granel a un coste razonable. De este modo, los ácidos y ésteres monoinsaturados C₁₀-C₁₇ se generan convenientemente por metátesis cruzadas de aceites naturales con olefinas, preferiblemente α -olefinas, y particularmente etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. La autometátesis del aceite natural o un ácido C₁₀ o precursor de éster (por ejemplo, 9-decenoato de metilo) proporciona el diácido o diéster C₁₈ con un desempeño óptimo cuando es el producto deseado.

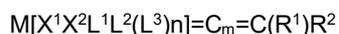
Preferiblemente, al menos una porción del ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ tiene una insaturación " Δ^9 ", esto es, el doble enlace carbono-carbono en el ácido C₁₀-C₁₇ está en la posición 9 con respecto al carbonilo ácido. En otras palabras, hay preferiblemente siete carbonos entre el grupo carbonilo ácido y el grupo olefina en C₉ y C₁₀. Para los ácidos C₁₁ a C₁₇, una cadena de alquilo de 1 a 7 carbonos, respectivamente, está unida a C₁₀. Preferiblemente, la insaturación es al menos 1% en moles de trans- Δ^9 más preferiblemente al menos 25% en moles de trans- Δ^9 , más preferiblemente al menos 50% en moles de trans- Δ^9 , e incluso más preferiblemente al menos el 80% de trans- Δ^9 . La insaturación puede ser mayor que 90% en moles, mayor que 95% en moles, o incluso 100% de trans- Δ^9 . En contraste, los ácidos grasos de origen natural que tienen una insaturación Δ^9 , por ejemplo, ácido oleico, generalmente tienen un 100% de isómeros cis.

- Aunque una alta proporción de geometría trans (particularmente geometría trans- Δ^9) puede ser deseable en las esteraminas derivadas de la 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 suelen ir acompañadas de isomerización, que puede o no ser deseable. Véase, por ejemplo, G. Djigoué and M. Meier, Appl. Catal. A: General 346 (2009) 158, especialmente la Fig. 3. De este modo, el experto en el arte podría modificar las condiciones de reacción para controlar el grado de isomerización o alterar la proporción de isómeros cis y trans generados. Por ejemplo, calentar un producto de metátesis en presencia de un catalizador de metátesis inactivado podría permitirle a la persona experta inducir la migración del doble enlace para obtener una menor proporción de producto que tenga una geometría trans- Δ^9 .
- Una proporción elevada de contenido de isómero trans (en relación con la configuración habitual de todo-cis del éster o ácido monoinsaturado natural) imparte diferentes propiedades físicas a las composiciones de esteramina hechas de ellos, incluyendo, por ejemplo, la forma física modificada, el intervalo de fusión, compactabilidad, y otras propiedades importantes. Estas diferencias deberían permitir a los formuladores que usan esteraminas y ésteres cuaternizados de mayor latitud o elección expandida, ya que usan las esteraminas en limpiadores, tratamientos de telas, cuidado personal, usos agrícolas y otros usos finales.
- Los ácidos monoinsaturados C₁₀-C₁₇ derivados de metátesis apropiados 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 y ácido 9-heptadecenoico, y sus derivados éster.
- Generalmente, la metátesis cruzada o la autometátesis del aceite natural se siguen mediante la separación de una corriente de olefina de una corriente de aceite modificada, por lo general destilando las olefinas más volátiles. La corriente de aceite modificado se hace reaccionar luego con un alcohol inferior, por lo general metanol, para dar glicerina y una mezcla de ésteres alquílicos. Esta mezcla normalmente incluye 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 de productos depende de si se usa autometátesis o metátesis cruzada. Cuando el aceite natural se autometatiza y luego se transesterifica, la mezcla de éster alquílico incluirá un diéster insaturado C₁₈. Cuando el aceite natural que se metatizó cruzado con una α -olefina y la mezcla del producto se transesterifica, la mezcla de éster alquílico resultante incluye un éster alquílico insaturado C₁₀ y uno o más coproductos de éster alquílico insaturado C₁₁ a C₁₇ además del subproducto de glicerina. El producto C₁₀ terminalmente insaturado está acompañado por diferentes coproductos dependiendo de qué α -olefina (s) se usa como reactivo de metátesis cruzada. De este modo, el 1-buteno da un éster alquílico insaturado C₁₂, el 1-hexeno da un éster alquílico insaturado C₁₄, y así sucesivamente. Como se demuestra en los ejemplos a continuación, el éster alquílico insaturado C₁₀ se separa fácilmente del éster alquílico insaturado C₁₁ a C₁₇ y cada uno se purifica fácilmente por destilación fraccionada. Estos ésteres alquílicos son excelentes materiales de partida para hacer las composiciones de esteramina de la invención.
- Los aceites naturales apropiados para uso como materia prima para generar el ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, el ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster de la autometátesis o metátesis cruzada con olefinas son bien conocidos. Los aceites naturales apropiados incluyen aceites vegetales, aceites de algas, grasas animales, aceites altos, derivados de los aceites y combinaciones de los mismos. De este modo, los aceites naturales apropiados 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 y aceite de pescado. El aceite de soja, el aceite de palma, el aceite de colza y sus mezclas son los aceites naturales preferidos.
- También se pueden usar aceites genéticamente modificados, por ejemplo, aceite de soja con alto contenido de oleato o aceite de algas genéticamente modificado. Los aceites naturales preferidos tienen una insaturación sustancial, ya que esto proporciona un sitio de reacción para el procedimiento de metátesis para generar olefinas. Son particularmente preferidos los aceites naturales que tienen un alto contenido de grupos grasos insaturados derivados del ácido oleico. De este modo, los aceites naturales particularmente preferidos incluyen aceite de soja, aceite de palma, aceite de algas y aceite de colza.
- 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 está parcialmente hidrogenado, el sitio de insaturación puede migrar a una variedad de posiciones en el esqueleto de hidrocarburo de la unidad estructural de éster graso. Debido a esta tendencia, cuando el aceite natural modificado se auto-metatiza o se metatiza de forma 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 forma similar en composiciones de esteramina inventivas.
- Una alternativa al uso de un aceite natural como materia prima para generar el ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, el ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster de la autometátesis o la 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 de carboxilato, o por transesterificación de un aceite natural

con un alcohol. También son útiles como composiciones de partida los ésteres grasos poliinsaturados, ácidos y sales de 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. Las composiciones de partida apropiados adicionales se describen en las pp. 7-17 de la solicitud PCT WO 2008/048522.

El otro reactivo en la reacción de metátesis cruzada es una olefina. Las olefinas apropiadas son olefinas internas o α que tienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Se pueden usar mezclas de olefinas. Preferiblemente, la olefina es una α -olefina C_2 - C_{16} monoinsaturada, más preferiblemente una α -olefina C_2 - C_8 monoinsaturada. Las olefinas preferidas también incluyen olefinas internas C_4 - C_9 . De este modo, las olefinas apropiadas para su uso 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, y 1-deceno, y mezclas de los mismos.

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 auto-metatiza, pero generalmente se usan los mismos tipos de catalizadores. Los catalizadores de metátesis homogéneos apropiados incluyen combinaciones de un haluro u oxo-haluro de metal de transición (por ejemplo, $WOCl_4$ o WCl_6) con un cocatalizador de alquilación (por ejemplo, Me_4Sn). 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, y catalizadores de Grubbs-Hoveyda. Los catalizadores de alquilideno apropiados tienen la estructura general:



donde M es un metal de transición del Grupo 8, L^1 , L^2 y L^3 son ligandos neutros donantes de electrones, 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 ligandos aniónicos, y R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de H, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituidos, y grupos funcionales. Cualquiera de 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 esos grupos puede unirse a un soporte.

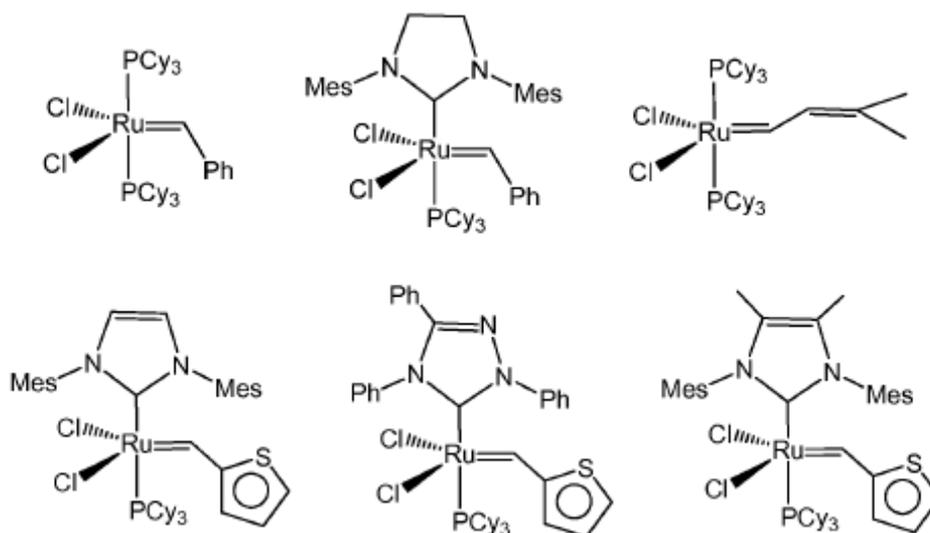
Los catalizadores de Grubbs de primera generación se incluyen en esta categoría en la que $m = n = 0$ y se realizan selecciones particulares para n, X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 y R^2 como se describe en la Publicación de la Solicitud de Patente de los estados Unidos No. 2010/0145086 ("the '086 publication").

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

En otra clase de catalizadores de alquilideno apropiados, L^1 es un donador de electrones neutro fuertemente coordinante como en los catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación, y L^2 y L^3 son ligandos de donante de electrones neutros débilmente coordinantes en forma de grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos. De este modo, L^2 y L^3 son piridina, pirimidina, pirrol, quinolina o tiofeno.

En otra clase más de catalizadores de alquilideno apropiados, se usa un par de sustituyentes para formar un ligando bi o tridentado, tal como una bifosfina, dialcóxido o alquildicetonato. Los catalizadores de Grubbs-Hoveyda son un subconjunto de este tipo de catalizador en el que L^2 y R^2 están unidos. Por lo general, un oxígeno neutro o nitrógeno se coordina con el metal mientras también se une a un carbono que es α , β o γ con respecto al carbono del carbeno para proporcionar el ligando bidentado. Ejemplos de catalizadores de Grubbs-Hoveyda apropiados aparecen en la publicación '086.

Las estructuras a continuación proporcionan solo unas pocas ilustraciones de catalizadores apropiados que se pueden usar:



Los catalizadores heterogéneos apropiados para su uso en la reacción de autometátesis o cruzada incluyen ciertos compuestos de renio y molibdeno como se describe, por ejemplo, por J.J.C. Mol in Green Chem. 4 (2002) 5 en pp. 11-12. Los ejemplos particulares son sistemas de catalizadores que incluyen Re_2O_7 en alúmina promovida por un cocatalizador alquilante tal como un compuesto de plomo tetraalquilestaño, germanio o silicio. Otros incluyen MoCl_5 o MoCl_5 en sílice activada por tetraalquilestaños.

Para ejemplos adicionales de catalizadores apropiados para autometátesis o cruzada, véase la Patente de los Estados Unidos No. 4,545,941.

Las esteraminas se elaboran haciendo reaccionar un ácido monoinsaturado C_{10} - C_{17} derivado de la metátesis, el ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster con una alcanolamina terciaria.

En un aspecto, el derivado éster es un éster de alquilo inferior, especialmente un éster metílico. Los alquilésteres inferiores se generan preferiblemente mediante la transesterificación de un triglicérido derivado de la 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 extracción y luego la 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 alquílico inferior insaturado se puede usar "tal cual" para hacer una mezcla de esteramina inventiva o se puede purificar para aislar ésteres de alquilo particulares antes de hacer las esteraminas.

En otro aspecto, el derivado éster que va a reaccionar con la alcanolamina terciaria es el triglicérido derivado de la metátesis que se analiza en el párrafo anterior. En lugar de transesterificar el triglicérido derivado de metátesis con un alcohol inferior para generar ésteres alquílicos inferiores como se describió anteriormente, el triglicérido derivado de metátesis, después de la extracción de olefinas, se hace reaccionar directamente con la alcanolamina terciaria para hacer una mezcla de esteramina inventiva.

La persona experta apreciará que el "derivado éster" en este documento abarca otros equivalentes de acilo, tales como cloruros de ácido, o anhídridos de ácido, además de los ésteres de alquilo inferior y ésteres de glicerilo descritos anteriormente.

Las alcanolaminas terciarias apropiadas tienen un grupo amina terciaria y de uno a tres grupos hidroxilo primarios o secundarios. En las alcanolaminas preferidas, el nitrógeno terciario está unido a cero, uno o dos grupos alquilo C_1 - C_{10} , preferiblemente grupos alquilo C_1 - C_4 , y de uno a tres grupos hidroxialquilo que tienen de 2 a 4 carbonos cada uno, donde el número total de grupos alquilo e hidroxialquilo es tres. Las alcanolaminas apropiadas son bien conocidas y están disponibles comercialmente de BASF, Dow Chemical y otros proveedores. Incluyen, por ejemplo, trietanolamina, N-metildietanolamina, N, N-dimetiletanolamina, N, N-dimetilpropanolamina, N, N-dimetilisopropanolamina, N-metildiisopropanolamina, N, N-dietiletanolamina y triisopropanolamina, y mezclas de los mismos. Las alcanolaminas particularmente preferidas son trietanolamina, N-metildietanolamina y N, N-dimetiletanolamina, que son económicas y están fácilmente disponibles.

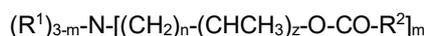
Las alcanolaminas apropiadas incluyen derivados alcoxilados de los compuestos descritos anteriormente. De este modo, por ejemplo, la alcanolamina usada para hacer la esteramina puede ser un producto de reacción de una alcanolamina con 0.1 a 20 moles de óxido de etileno u óxido de propileno por mol de grupos -OH en la alcanolamina.

Las esteraminas se hacen usando un procedimiento bien conocido que proporciona una mezcla de productos única debido a la mezcla de partida no convencional de derivados de ácido o éster. Los reactivos por lo general se

calientan, con o sin un catalizador en condiciones efectivas para esterificar o transesterificar el ácido o éster de partida con la alcanolamina terciaria. La temperatura de reacción está por lo general dentro del intervalo de 80 °C a 300 °C, preferiblemente desde 150 °C a 200 °C, y más preferiblemente desde 165 °C a 180 °C.

5 Las cantidades relativas de alcanolamina y reactivos éster o ácidos usados dependen de la estequiometría deseada y se dejan a discreción del experto. Preferiblemente, sin embargo, la proporción equivalente de grupos acilo (en el ácido derivado de metátesis o derivado éster) a grupos hidroxilo (en la alcanolamina terciaria) está dentro del intervalo de 0.1 a 3, preferiblemente desde 0.3 a 1. Como ilustran los siguientes ejemplos, la proporción es con frecuencia aproximadamente 1 (véase la preparación de C10-2 o C10-4), pero también son comunes las proporciones equivalentes de acilo: hidroxilo inferiores (véase, por ejemplo, la preparación de C10-6, acilo: OH = 0.56).

10 Las esteraminas de la invención tienen la fórmula:



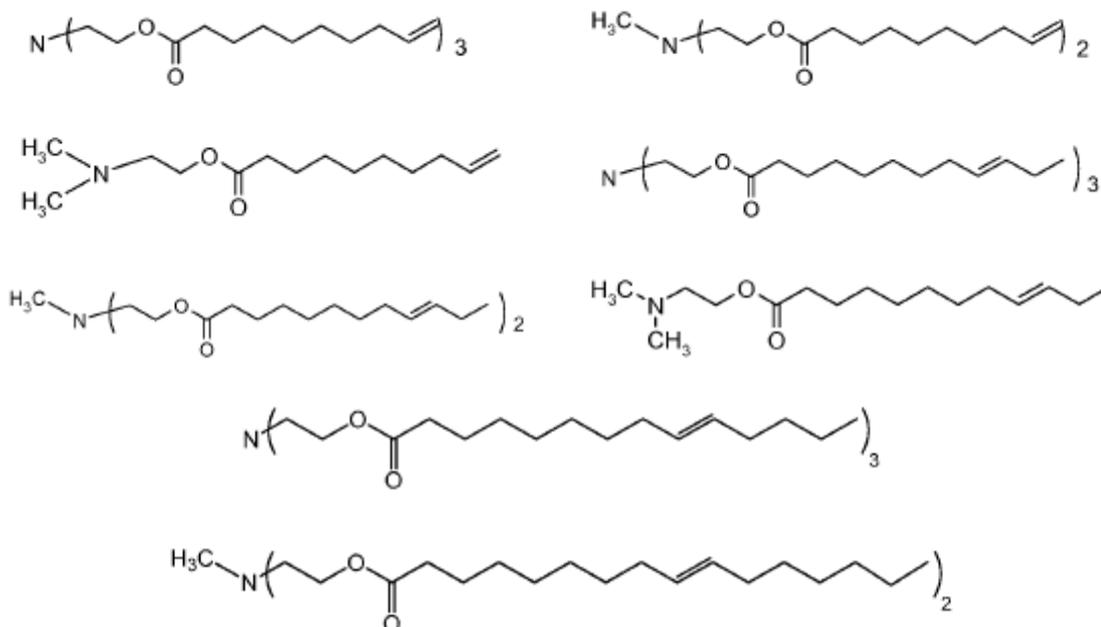
en la que:

15 R^1 es alquilo C_1-C_6 ; R^2 es $-(CH_2)_7-CH = CHR^3$ o $-(CH_2)_7-CH = CH-(CH_2)_7-CO_2R^4$; R^3 es hidrógeno o alquilo C_1-C_7 ; R^4 es alquilo, arilo, alquenoilo, oxialqueno, polioxialqueno, éster de glicerilo sustituido o no sustituido, o un catión mono- o divalente; $m = 1-3$; $n = 1-4$; $z = 0$ o 1 ; y cuando $z = 0$, $n = 2-4$.

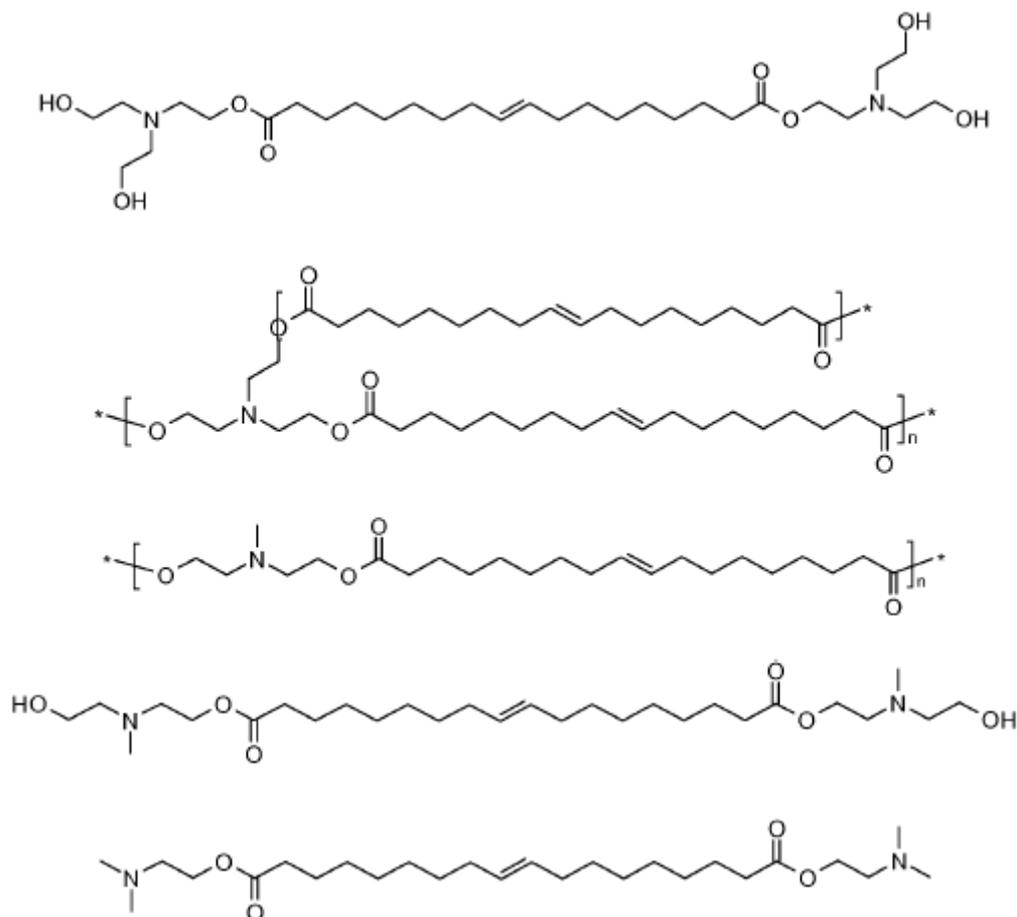
Nota general sobre las estructuras químicas:

20 Como reconocerá el experto en el arte, los productos fabricados de acuerdo con la invención son por lo general mezclas de isómeros cis y trans. Excepto que se indique lo contrario, todas las representaciones estructurales proporcionadas en este documento muestran solo un isómero trans. El experto entenderá que esta convención se usa solo por conveniencia, y que se entiende una mezcla de isómeros cis y trans a menos que el contexto indique lo contrario. (La serie de productos "C18-" en los ejemplos a continuación, por ejemplo, son nominalmente 100% de isómeros trans, mientras que la serie "Mezcla-" tiene una mezcla nominal de isómeros trans/cis 80:20). Las estructuras que se muestran a menudo se refieren a un producto principal que puede ir acompañado de una menor proporción 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 a menudo dan mezclas de sultonas, alcanosulfonatos y alquenosulfonatos, además de productos isomerizados. De este modo, las estructuras provistas 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. Los contraiones, como en las composiciones cuaternizadas, generalmente no se incluyen, pero son entendidos por el experto en el contexto

30 Algunos ejemplos específicos de esteraminas basadas en C_{10} , C_{12} , C_{14} y C_{16} aparecen a continuación:

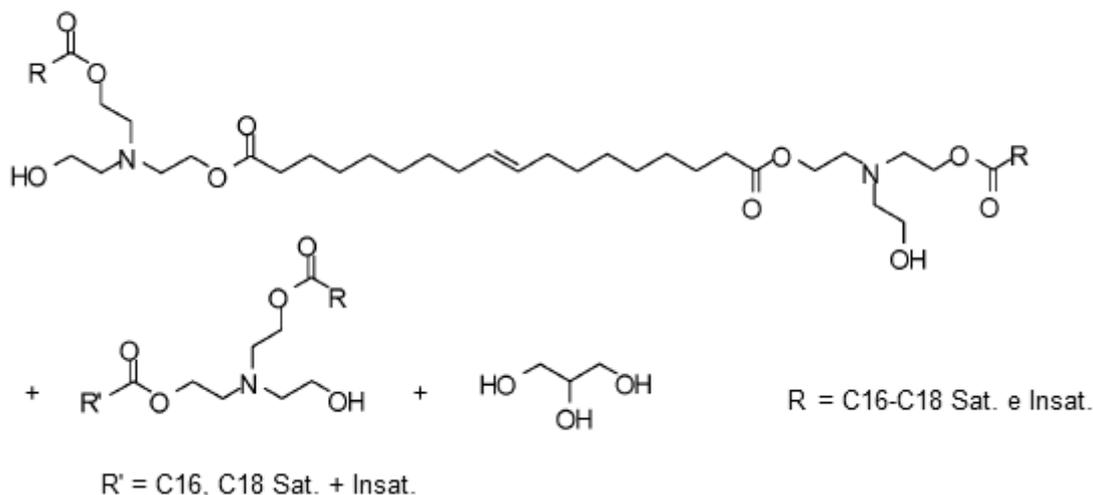


35 Algunos ejemplos específicos de esteraminas basadas en C_{18} :

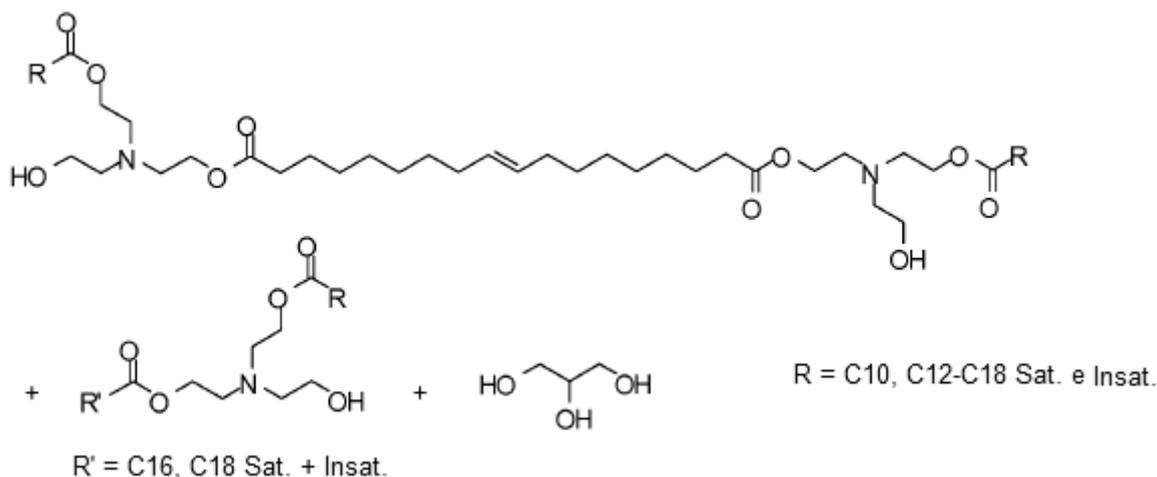


La mezcla de productos de esteramina puede ser compleja cuando el derivado éster reaccionó con la alcanolamina es un triglicérido modificado hecho por autometátesis de un aceite natural y separación para eliminar olefinas (véase, por ejemplo, los productos de MTG y PMTG descritos a continuación) o un triglicérido insaturado hecho por metátesis cruzada de un aceite natural y una olefina y separación para eliminar olefinas (véase, por ejemplo, los productos UTG y PUTG descritos a continuación). Como es evidente a partir de los esquemas de reacción, los productos de MTG y PMTG incluyen una diesteramina C₁₈ insaturada como componente principal, mientras que los productos de UTG y PUTG incluyen un componente de esteramina insaturada C₁₀ y uno o más componentes de esteramina insaturada C₁₁ a C₁₇. (Por ejemplo, con 1-buteno como reactante de metátesis cruzada, como se ilustra, se obtiene un componente de esteramina insaturada C₁₂). Otros componentes de las mezclas de productos son glicerina y mono, di o triésteres saturados o insaturados que incorporan la alcanolamina. A pesar de la complejidad, la purificación para aislar una especie particular a menudo no es económica ni deseable para un buen desempeño.

De este modo, en un aspecto, la esteramina se produce haciendo reaccionar una alcanolamina con un triglicérido modificado hecho por autometátesis de un aceite natural. La autometátesis del aceite natural proporciona una mezcla de olefinas y un triglicérido modificado que se enriquece en un componente de diéster insaturado C₁₈ junto con diésteres saturados C₁₆-C₁₈. Las olefinas se retiran, generalmente con calor y presión reducida. Cuando el producto de la autometátesis reacciona directamente con la alcanolamina, una mezcla compleja da como resultado que los grupos hidroxilo de la alcanolamina desplazan total o parcialmente la glicerina de los ésteres de glicerilo para formar funcionalidades de esteramina. Los productos de esteramina representativos a continuación se hacen haciendo reaccionar alcanolaminas con MTG-0 (triglicéridos modificados del aceite de soja) o PMTG-0 (triglicéridos modificados del aceite de palma). Un ejemplo es el éster TEA MTG 2:1:



En otro aspecto, la esteramina se produce haciendo reaccionar una alcanolamina con un triglicérido insaturado hecho por 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 C₁₀ y C₁₂, así como ésteres insaturados C₁₆-C₁₈. Las olefinas se retiran, generalmente con calor y presión reducida. Cuando el producto de metátesis cruzada reacciona con la alcanolamina, una mezcla compleja da como resultado que los grupos hidroxilo de la alcanolamina desplazan total o parcialmente la glicerina de los ésteres de glicerilo para formar funcionalidades de esteramina. Los productos de esteramina representativos a continuación se hacen haciendo reaccionar alcanolaminas con UTG-0 (triglicéridos insaturados a partir de 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 el producto éster TEA PUTG 2: 1:

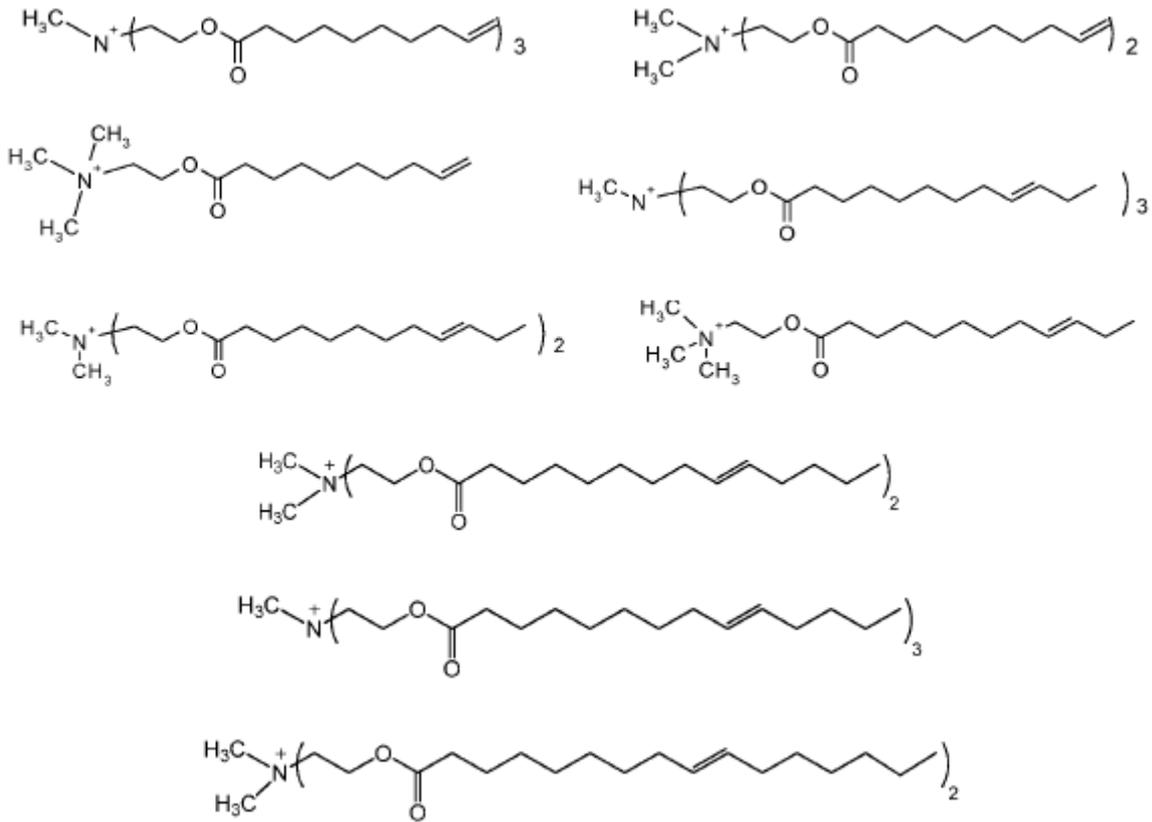


La reacción para formar las esteraminas se puede realizar bajo una rociada de nitrógeno o al vacío para eliminar el alcohol liberado. Cuando los ésteres de glicéridos son reactivos, la glicerina liberada no necesita ser eliminada del producto. La reacción se considera completa cuando el contenido de glicéridos residual del producto alcanza el nivel deseado.

La invención incluye derivados hechos por uno o más de cuaternización, sulfonación, alcoxilación, sulfatación y sulfitación de la esteramina de la invención. Los métodos para cuaternizar aminas terciarias son bien conocidos en la técnica. La cuaternización de las esteraminas se realiza calentándolas con un agente de cuaternización tal como un haluro de alquilo o sulfato de dialquilo. Los ejemplos específicos incluyen sulfato de dimetilo, cloruro de metilo, epíclorhidrina, cloruro de bencilo y cloroacetatos de metales alcalinos. El dimetilsulfato es particularmente preferido. La reacción se realiza generalmente a una temperatura dentro del intervalo de 30 °C a 150 °C, preferiblemente desde 65 °C a 100 °C, o más preferiblemente desde 80 °C a 90 °C. La cantidad de agente de cuaternización usada es por lo general de 0.8 a 1.0 equivalentes molares basados en el contenido de nitrógeno terciario. La reacción se considera completa cuando el valor de la amina libre está en el intervalo deseado según lo determinado por

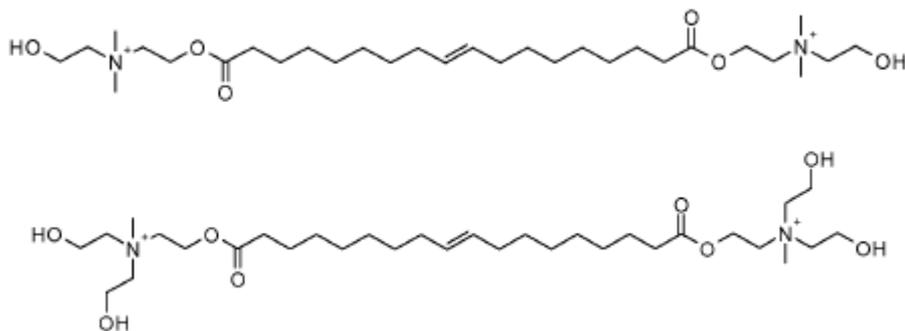
titulación del ácido perclórico. Los métodos apropiados para cuaternizar las esteraminas se describen en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 5,750,492; 5,783,534; 5,939,059; y 6,004,913.

Los ejemplos de esteraminas cuaternizadas a base de C₁₀, C₁₂, C₁₄ y C₁₆ ("ésteres cuaternizados") apropiados son:

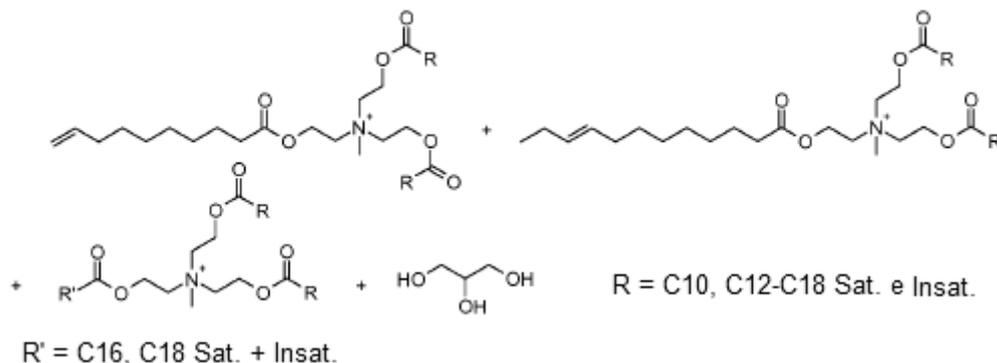


5

Los ejemplos de ésteres cuaternizados a base de C₁₈ apropiados son:



Un éster quat de ejemplo basado en una mezcla de esteramina basada en PUTG es:



Las esteraminas y los ésteres cuaternizados tienen insaturación que puede ser sulfonada o sulfitada si se desea. La sulfonación se realiza mediante métodos bien conocidos, incluida la reacción de la olefina con trióxido de azufre. La sulfonación se puede llevar a cabo opcionalmente usando un solvente inerte. Los ejemplos no limitantes de solventes apropiados incluyen SO₂ líquido, hidrocarburos e hidrocarburos halogenados. En un enfoque comercial, se usa un reactor de película descendente para sulfonar continuamente la olefina usando trióxido de azufre. Otros agentes de sulfonación se pueden usar con o sin el uso de un solvente (por ejemplo, ácido clorosulfónico, ácido sulfúrico fumante), pero el trióxido de azufre es generalmente el más económico. Las sultonas que son productos inmediatos de la reacción de olefinas con SO₃ o ácido clorosulfónico se pueden someter posteriormente a una reacción de hidrólisis con cáustica acuosa para producir mezclas de alquenosulfonatos e hidroxialcanosulfonatos. Los métodos apropiados para sulfonar olefinas se describen en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 3,169,142; 4,148,821; y la Publicación de la Solicitud de Patente de los estados Unidos No. 2010/0282467.

La sulfitación se logra combinando una olefina en agua (y generalmente un cosolvente tal como el isopropanol) con al menos un equivalente molar de un agente de sulfitación usando métodos bien conocidos. Los agentes de sulfitación apropiados incluyen, por ejemplo, sulfito de sodio, bisulfito de sodio o metabisulfito de sodio. Opcionalmente, se incluye un catalizador o iniciador, tal como peróxidos, hierro u otros iniciadores de radicales libres. Por lo general, la mezcla de reacción se lleva a cabo a 15-100 °C hasta que la reacción es razonablemente completa. Los métodos apropiados para la sulfitación de olefinas aparecen en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 2,653,970; 4,087,457; 4,275,013.

Cuando la esteramina tiene funcionalidad hidroxilo, también puede ser alcoxilada, sulfatada, o ambas, usando técnicas bien conocidas. Por ejemplo, una esteramina terminada en hidroxilo se puede alcoxilar haciéndola reaccionar con óxido de etileno, óxido de propileno o una combinación de los mismos para producir un alcohol alcoxilado. Las alcoxilaciones usualmente son catalizadas por una base (por ejemplo, KOH), pero también se pueden usar otros catalizadores tales como complejos de cianuro de metal doble (véase la Patente de los Estados Unidos No. 5,482,908). Las unidades de oxialquileno se pueden incorporar aleatoriamente o en bloques. La esteramina con función hidroxilo puede ser sulfatada, con o sin una alcoxilación previa, y neutralizada para dar un alcohol sulfato de acuerdo con métodos conocidos (véase, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 3,544,613).

Las esteraminas y sus derivados cuaternizados, sulfonados, alcoxilados, sulfatados y sulfitados se pueden incorporar en muchas composiciones para su uso como, por ejemplo, surfactantes, emulsionantes, agentes de tacto de la piel, formadores de película, modificadores reológicos, biocidas, potenciadores de biocidas, solventes, agentes liberadores y acondicionadores. Las composiciones encuentran valor en diversos usos finales, tal como el cuidado personal (productos de limpieza líquidos, barras de acondicionamiento, productos para el cuidado bucal), productos para el hogar (detergentes para ropa líquidos y en polvo, suavizantes de telas láminas y líquidos, limpiadores de superficies duras y blandas, sanitizantes y desinfectantes), y limpiadores industriales o institucionales.

Las esteraminas y los derivados se pueden usar en polimerizaciones en emulsión, que incluyen procesos para la fabricación de látex. Se pueden usar como surfactantes, humectantes, dispersantes o solventes en aplicaciones agrícolas, como ingredientes inertes en pesticidas, o como adyuvantes para la entrega de pesticidas para protección de cultivos, hogar y jardín, y aplicaciones profesionales. Las esteraminas y los derivados también se pueden usar en aplicaciones de campos petroleros, incluidos el transporte de petróleo y gas, la producción, la estimulación y los productos químicos de perforación, la conformidad del yacimiento y los usos de mejora, y espumantes especiales. Las composiciones también son valiosas como moderadores de espuma o dispersantes para la fabricación de yeso, tablero de pared de cemento, aditivos para concreto y espumas contra incendios. Las composiciones se usan como coalescentes para pinturas y recubrimientos, y como adhesivos a base de poliuretano.

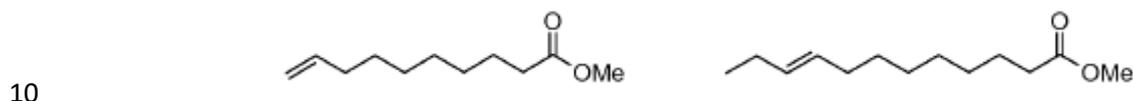
En el procesamiento de alimentos y bebidas, las esteraminas y los derivados se pueden usar para lubricar los sistemas transportadores usados para llenar los recipientes. Cuando se combinan con peróxido de hidrógeno, las

5 esteraminas y los derivados pueden funcionar como desinfectantes de baja espuma y agentes de desinfección, reductores de olores y como agentes antimicrobianos para limpiar y proteger el equipo de procesamiento de alimentos o bebidas. En aplicaciones industriales, institucionales y de lavandería, las esteraminas y derivados, o su combinación con peróxido de hidrógeno, se pueden usar para eliminar la suciedad, sanitizar y desinfectar telas y como composiciones antimicrobianas formadoras de película en superficies duras.

Los siguientes ejemplos simplemente ilustran la invención. Aquellos ejemplos que no están cubiertos por las reivindicaciones se dan solo con fines comparativos.

Síntesis de materia prima:

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 los estados Unidos No. 2011/0113679 se usan para generar materias primas C10-0 y C12-0 de la siguiente manera:

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

15 Un reactor Parr limpio, seco, de 18.9 litros (5 galones) con camisa de acero inoxidable equipado con un tubo de inmersión, agitador superior, serpentines de enfriamiento/calentamiento interno, sonda de temperatura, válvula de muestreo y válvula de alivio se purga con argón a 103 kPa (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, rociado con argón en un recipiente de 18.9 litros (5 galones) durante 1 h) al reactor de 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 ventila a 69 kPa (10 psig). La válvula del tubo de inmersión se conecta a un cilindro de 1-buteno (Airgas, grado CP, presión de espacio de cabeza de 228 kPa (33 psig), > 99% en peso) y se vuelve a presurizar a 103 kPa (15 psig) con 1-buteno. El reactor se ventila nuevamente a 69 kPa (10 psig) para eliminar el argón residual. El SBO se agita a 350 rpm y 9-15 °C bajo 124-193 kPa (18-28 psig) 1-buteno hasta que se transfieren al reactor 3 mol de 1-buteno por SBO olefina unida se transfirieron en el reactor (~ 2.2 kg 1-buteno, durante 4-5 h).

25 Se prepara una solución en tolueno de [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]-diclororutenio(3-metil-2-butenilideno)(triclohexilfosfina) (C827, Materia) en un recipiente a presión Fischer-Porter disolviendo 130 mg de catalizador en 30 g de tolueno (10 mol ppm por mol de enlace de olefina de SBO). La mezcla de catalizador se añade 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 horas a 60 °C y luego se deja enfriar a temperatura ambiente mientras se ventilan los gases en el espacio de cabeza.

35 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 de agitación magnética. La mezcla de reacción se agita a 85 °C bajo argón. Después de 2 h, tiempo durante el cual se deja ventilar el 1-buteno restante, 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 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-octadecenedioato de dimetilo (3% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (3% en peso).

40 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-octadecenedioato de dimetilo (3.7% en peso), y 9 octadecenoato de metilo (1.8% en peso).

45 Ejemplo 1B. El procedimiento del ejemplo 1A generalmente se sigue con 1.73 kg de SBO y 3 moles de 1-buteno/SBO doble enlace. Una parte alícuota de la mezcla de producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describe anteriormente. Los productos (por GC) son: 9-decenoato de metilo (24% en peso), 9-dodecenoato de metilo (18% en peso), 9-octadecenedioato de dimetilo (2% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (2% en peso).

50 Ejemplo 1C. El procedimiento del ejemplo 1A generalmente se sigue con 1.75 kg de SBO y 3 moles de 1-buteno/SBO doble enlace. Una parte alícuota de la mezcla de producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describe anteriormente. Los productos (por GC) son: 9-decenoato de metilo (24% en peso), 9-dodecenoato de metilo (17% en peso), 9-octadecenedioato de dimetilo (3% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (2% en peso).

Ejemplo 1D. El procedimiento del ejemplo 1A generalmente se sigue con 2.2 kg de SBO y 3 mol de 1-buteno/SBO doble enlace. Además, el tolueno usado para transferir el catalizador (60 g) se reemplaza por SBO. Una parte alícuota de la mezcla de producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describe anteriormente. Los productos (por GC) son: 9-decenoato de metilo (25% en peso), 9-dodecenoato de metilo (18% en peso), 9-octadecenedioato de dimetilo (3% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (1% en peso).

Ejemplo 1E. Separación de olefinas de triglicéridos modificados. Un matraz de fondo redondo de 12 L equipado con una barra de agitación magnética, una manta térmica y un 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 a la boca media del matraz y un matraz de recepción está conectado al condensador. Los hidrocarburos volátiles (olefinas) se eliminan del producto de reacción mediante destilación al vacío. Temperatura del recipiente: 22 °C-130 °C; Temperatura del cabezal de destilación: 19 °C-70 °C; presión: 0.27-0.02 Pa (2000-160 μ torr). Después de eliminar los hidrocarburos volátiles, quedan 5.34 kg de residuo no volátil. Una parte alícuota de la mezcla de productos no volátiles se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describe anteriormente. Los productos (por GC) son: 9-decenoato de metilo (32% en peso), 9-dodecenoato de metilo (23% en peso), 9-octadecenedioato de dimetilo (4% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (5% en peso). Esta mezcla también se llama "UTG-0". (Un producto análogo hecho con aceite de palma se llama "PUTG-0").

Ejemplo 1F. Metanolisis de triglicéridos modificados. Un matraz de fondo redondo de 12 L equipado con una barra de agitación magnética, un condensador, una manta térmica, una sonda de temperatura y un 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 lavando con ácido acético glacial en metanol (1 mol de HOAc/mol NaOMe) a pH = 6.5. Rendimiento: 5.03 kg.

Ejemplo 1G. Aislamiento de las materias primas del éster metílico. Un matraz de fondo redondo de 12 L equipado con un agitador magnético, una columna empaquetada y un 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 es de 5.08 cm x 91.4 cm (2 "x 36") y contiene 0.41 cm (0.16") de sillines de acero inoxidable Pro-Pak™ (Cannon Instrument Co.). La columna está unida a una cabeza de destilación fraccionada a la que un matraz pesado previamente de 1 L está equipado para recoger las fracciones. La destilación se realiza al vacío (13.3-16.0 mPa (100-120 μ torr)). Se usa una proporción de reflujo de 1: 3 para aislar el 9-decenoato de metilo ("C10-0") y 9-dodecenoato de metilo ("C12-0"). Las muestras recolectadas durante la destilación, las condiciones de destilación y la composición de las fracciones (por GC) se muestran en la tabla 1. Una proporción de reflujo de 1:3 se refiere a 1 gota recolectada por cada 3 gotas devueltas 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).

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

Fracciones de destilación #	temperatura de cabeza. (°C)	temperatura de recipiente (°C)	Vacío (mPa (μ torr))	Peso (g)	C10-0 (% de peso)	C12-0 (% de 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

ES 2 702 798 T3

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 metílicos

Los ésteres metílicos C10-0, C12-0 y Mezcla-0 se convierten en sus respectivos ácidos grasos (C10-36, C12-39 y Mezcla-67) de la siguiente manera.

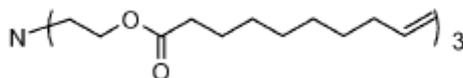
- 5 Se añade una solución de hidróxido de potasio/glicerina (16-17% en peso de KOH) a un matraz equipado con un agitador superior, termopar y rociado de nitrógeno, y la solución se calienta a ~ 100 °C. El éster metílico se añade luego a la solución de KOH/glicerina. Se usa un exceso de KOH (2-4 moles de KOH por mol de éster metílico); para los monoésteres, la relación molar es de aproximadamente 2, y para los diésteres de aproximadamente 4. La temperatura de reacción se eleva a 140 °C y el calentamiento continúa hasta que el análisis de cromatografía de gases indica una conversión completa.

- 10 Se añade agua desionizada para que la proporción en peso de la mezcla de reacción al agua sea aproximadamente 1.5. La solución se calienta a 90 °C para fundir cualquier sal de ácido graso que pueda haberse solidificado. Se añade ácido sulfúrico (solución al 30%) y se mezcla bien para convertir la sal en el ácido graso libre, y se deja que las capas se separen. 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 "como están" para hacer algunas de las esteraminas.

15 Análisis de aminas sin reaccionar en esteraminas

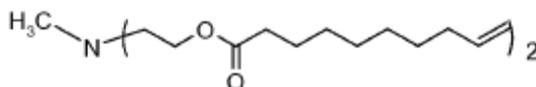
- Se disuelven varios gramos de esteramina en 100 mL de una mezcla 70/30 (vol/vol) de tolueno e isopropanol y esta solución se extrae con una porción de 50 mL y dos porciones de 25 mL de NaCl acuoso al 20%. Las capas acuosas combinadas se titulan luego con HCl acuoso 0.1N. La cantidad de amina extraída se interpreta como la cantidad de amina sin reaccionar. Se calcula a partir del volumen final de la titulación y el peso molecular de la amina de partida usada para preparar la composición de esteramina.

20 Éster TEA C10-2: C10



- 25 El ácido graso C10-36 (176.7 g, 0.984 mol), el catalizador base y la trietanolamina (49.0 g, 0.328 mol) se cargan en un matraz de 4 bocas bajo una capa de nitrógeno. Se mantiene un rociado subsuperficial de nitrógeno (200 mL/min). La mezcla se agita (170 rpm) y se calienta sin vacío hasta 185 °C y se mantiene durante 21 h. Por titulación, el contenido de ácido graso libre es de 0.078 meq/g. La temperatura de reacción se aumenta a 190 °C al vacío (6.7 kPa (50 mm Hg)) y el calentamiento continúa durante 4 h adicionales. Después de enfriar, el producto de esteramina, C10-2, tiene un contenido de ácido graso de 0.0651 meq/g y un valor de trietanolamina sin reaccionar de 0.77%

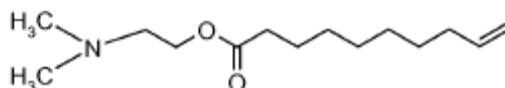
30 Éster MDEA C10-4: C10



- 35 Se cargan ácido graso C10-36 (168.5 g, 0.939 mol), catalizador base y N-metildietanolamina (55.9 g, 0.469 mol) en un matraz de 4 bocas bajo una capa de nitrógeno. Se mantiene un rociado subsuperficial de nitrógeno (200 mL/min). La mezcla se agita (170 rpm) y se calienta sin vacío hasta 185 °C y se mantiene durante 20 h. El contenido de ácido graso libre se encuentra por titulación: 0.133 meq/g. La temperatura de reacción se reduce a 180 °C (26.7 kPa (200 mm Hg)) y el calentamiento continúa durante otras 8 h. Contenido de ácidos grasos: 0.123 meq/g. Se añade N-metildietanolamina adicional (7.2 g) y el calentamiento continúa a 180 °C (26.7 kPa (200 mm Hg)) durante otras 3 h. Después de enfriar, el producto de esteramina, C10-4, tiene un contenido de ácido graso de 0.0649 meq/g y un valor de N-metildietanolamina sin reaccionar de 1.11%.

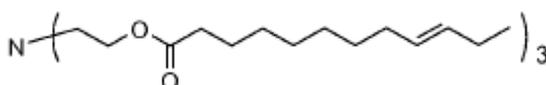
- 40

Éster DMEA C10-6: C10



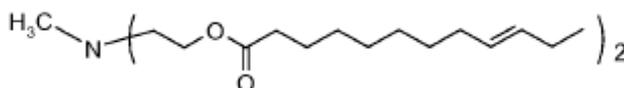
- 5 Se cargan ácidos grasos C10-36 (153.7 g, 0.890 mol) y N, N-dimetiletanolamina (142.7 g, 1.60 mol) en un matraz equipado con manto térmico, controlador de temperatura, agitador mecánico, rociado de nitrógeno, columna Oldershaw de cinco placas, y condensador. La mezcla se calienta gradualmente a 180 °C, mientras que la temperatura del destilado de cabeza se mantiene por debajo de 105 °C. Una vez que la temperatura de la mezcla de reacción alcanza los 180 °C, se mantiene a esta temperatura durante la noche. Contenido de ácidos grasos libres por ¹H RMN: 5% (esencialmente completo). La mezcla se enfría a 90 °C y se retiran la columna, el condensador y el rociado de nitrógeno. El vacío se aplica en incrementos a 2.7 kPa (20 mm Hg) durante ~ 1 hora, se mantiene a 2.7 kPa (20 mm 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 del 0.41%. La pureza se confirma mediante un espectro de ¹H RMN satisfactorio.

Éster TEA C12-2: C12



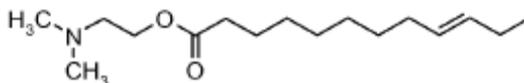
- 15 El éster metílico C12-0 (193.9 g, 0.912 mol), el catalizador base y la trietanolamina (45.5 g, 0.305 mol) se cargan en un matraz de 4 bocas bajo una capa de nitrógeno. Se mantiene un rociado subsuperficial de nitrógeno (200 mL/min). La mezcla se agita (170 rpm) y se calienta sin vacío a 165 °C y se mantiene durante 16 h. La ¹H RMN indica una reacción esencialmente completa con un residuo de éster metílico sin reaccionar. Después del enfriamiento, el producto de esteramina, C12-2, tiene un valor de trietanolamina sin reaccionar de 0.06%.

20 Éster MDEA C12-4: C12



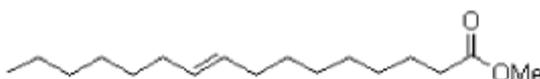
- 25 El éster metílico C12-0 (185.9 g, 0.875 mol), el catalizador base y la N-metildietanolamina (54.9 g, 0.460 mol) se cargan en un matraz de 4 bocas bajo una capa de nitrógeno. Se mantiene un rociado subsuperficial de nitrógeno (200 mL/min). La mezcla se agita (170 rpm) y se calienta sin vacío a 165 °C y se mantiene durante 16 h. La temperatura se aumenta a 170 °C (a 26.7 kPa (200 mm Hg)) y el calentamiento continúa durante 3 h. Después de enfriar, el producto de esteramina, C12-4, tiene un valor de N-metildietanolamina sin reaccionar del 3.22%. La pureza se confirma mediante un espectro de ¹H RMN satisfactorio.

Éster DMEA C12-6: C12



- 30 El ácido graso C12-39 (187.2 g, 0.917 mol) y N, N-dimetiletanolamina (147.1 g, 1.65 mol) se cargan en un matraz equipado con manto térmico, controlador de temperatura, agitador mecánico, rociado de nitrógeno, columna Oldershaw de cinco placas, y condensador. La mezcla se calienta gradualmente a 180 °C, mientras que la temperatura del destilado de cabeza se mantiene por debajo de 105 °C. Una vez que la temperatura de la mezcla de reacción alcanza los 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 rociado de nitrógeno. Después de la extracción por vacío habitual, el producto de esteramina, C12-6, tiene un valor de dimetiletanolamina sin reaccionar de 0.084%. La pureza se confirma mediante un espectro de ¹H RMN satisfactorio.

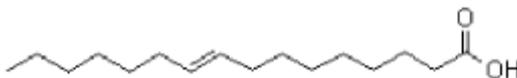
Preparación de 9-hexadecenoato de metilo ("C16-0") materia prima



Los procedimientos del ejemplo 1A generalmente se siguen, excepto que el 1-octeno se metatiza de forma cruzada con aceite de soja en lugar de 1-buteno. Los productos de reacción combinados se eliminan luego como se describe en el ejemplo 1E para eliminar la fracción de hidrocarburo insaturado más volátil de la fracción de aceite modificado.

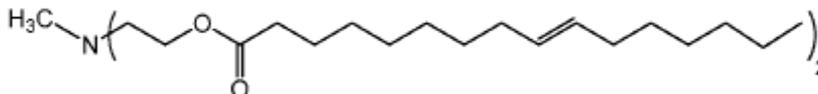
- 5 El procedimiento del ejemplo 1F se usa para convertir la fracción de aceite modificado en una mezcla de éster metílico que incluye 9-hexadecenoato de metilo. La destilación fraccionada a presión reducida se usa para aislar el producto deseado, el 9-hexadecenoato de metilo de otros ésteres metílicos.

Ácido graso C16-3: C16



- 10 Se añaden hidróxido de potasio (20 g) y glicerol (112 g) a un matraz de fondo redondo equipado con una trampa Dean-Stark. La mezcla se agita mecánicamente y se calienta a 100 °C bajo nitrógeno hasta homogeneidad. Se añade éster metílico insaturado C16-0 (80 g) y la mezcla se calienta a 120 °C, luego se mantiene durante 3 h. La cromatografía de gases indica una conversión completa al ácido deseado. Se añaden agua desionizada (100 g) y solución ac. de ácido sulfúrico al 30% (132 g) a la mezcla de reacción. Las capas se separan y la fase orgánica se lava con agua desionizada (3 x 220 mL) a 60 °C. Se realiza una destilación de corto recorrido para eliminar el agua
- 15 (100 °C, vacío total, 2 h). El producto, C16-3, obtenido con un desempeño del 92%, se analiza: valor ácido: 219.7 mg de KOH/g; % de humedad: 0.1%; proporción de isómeros: 18.8 cis-/81.2 trans-. ¹H RMN (DMSO), δ (ppm): 5.36 (CH=CH); 2.34 (-CH₂-C(O)-OH).

Éster MDEA C16-6: C16



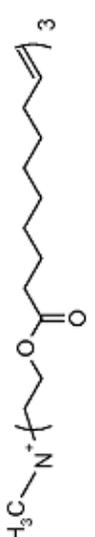
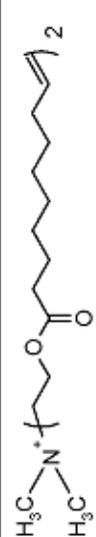
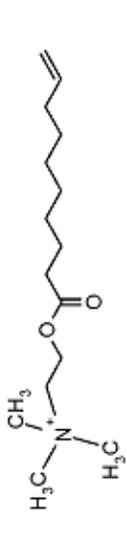
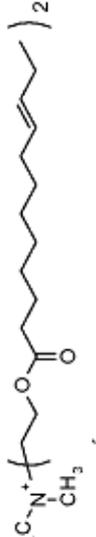
- 20 El procedimiento usado para hacer C12-4 generalmente se sigue usando éster metílico graso C16-0 (162.5 g) y N-metildietanolamina (35.7 g). El producto, C16-6, tiene un valor de N-metildietanolamina sin reaccionar de 0.88% y da un espectro de ¹H RMN satisfactorio.

Formación de éster quat a partir de esteraminas C10 y C12

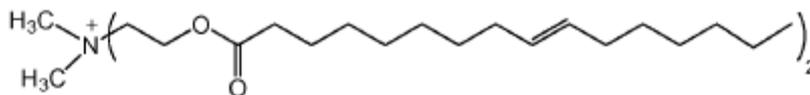
- 25 Cada una de las esteraminas preparadas como se describe anteriormente se cuaterniza de la siguiente manera. La tabla 2 resume los productos, la cantidad de sulfato de dimetilo ("DMS," agente de cuaternización), el tiempo de reacción, la temperatura y la cantidad de solvente de alcohol isopropílico ("IPA"). La cantidad de DMS usada para todas las reacciones se determina mediante la titulación del ácido perclórico (valor "PAT") de la esteramina.

- 30 La esteramina se carga en un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo, un termopar/manto de calentamiento y una entrada de nitrógeno. La muestra se calienta a 65 °C si se usa IPA para ayudar a solubilizar la esteramina; de lo contrario, se calienta a 75-80 °C. Se añade gota a gota DMS a través de un embudo de adición. La temperatura se mantiene a 70 °C o menos si se incluye IPA y a menos de 85 °C si no se usa. Después de añadir el DMS, la temperatura se aumenta a 70 °C (si se incluye IPA) y se agita durante 2-3 h; de lo contrario, la temperatura se eleva a 85 °C y se agita durante 1 h. La reacción se considera completa si el valor PAT indica que
- 35 <5% de amina cuaternizable restante en función del valor PAT original de la esteramina. Se añade IPA (-10% en peso) (a menos que se haya añadido anteriormente) para ayudar a eliminar el DMS residual. La mezcla de reacción también se calienta a 80-85 °C, durante 1 h para asegurar la eliminación completa del DMS; los contenidos también se prueban con un aparato Dräger para DMS residual.

Tabla 2: Síntesis del éster quat C10 y C12

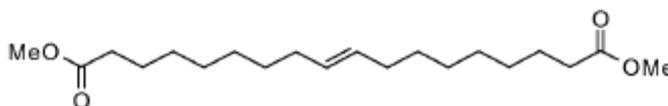
Producto éster quat	Esteramina (g)	DMS (g)	Tiempo (h)	Temp. Rxn. (° C)	% quat por valor de PAT	IPA (g)
 <p>3 Éster quat TEA C10-3: C10</p>	147.5	30.5	3	70	98.5	20.0
 <p>2 Éster quat MDEA C10-5: C10</p>	148.9	46.5	1	85	98.7	22.0
 <p>1 Éster quat MDEA C10-7: C10</p>	98.9	49.6	3	70	98.2	26.2
 <p>3 Éster quat TEA C12-3: C12</p>	154.0	26.6	3	70	98.0	20.0
 <p>2 Éster quat MDEA C12-5: C12</p>	162.4	38.6	1	85	98.4	23.0
 <p>7 Éster quat DMEA C12-7: C12</p>	99.8	44.6	3	70	98.8	24.0

Éster quat MDEA C16-7: C16



- 5 El éster MDEA C16-6 (127.8 g) se coloca en un matraz de fondo redondo equipado con un condensador, un termopar, una manta calefactora y una entrada de nitrógeno. Los contenidos se calientan a 80 °C. Se añade sulfato de dimetilo (27.7 g) mediante un embudo de adición. La cantidad de DMS se añade para lograr una cuaternización > 95% según lo determinado a partir del valor de titulación del ácido perclórico (PAT). Después de la adición de DMS, la temperatura se eleva a 85 °C. Dos horas después de que se complete la adición de DMS, el porcentaje de cuaternización es de -97%. Se añade alcohol isopropílico (17.0 g) y la temperatura se mantiene a 85 °C. Después de 1 h, la mezcla se enfría a temperatura ambiente. El producto, C16-7, se retira y se prueba con un aparato Dräger para DMS residual.
- 10 Síntesis de la materia prima:

Preparación de dimetil 9-octadeceno-1,18-dioato ("Mezcla-0" o "C18-0")



- 15 Ocho muestras de 9-dodecenoato de metilo (10.6 g cada una, véase la tabla 3) se calientan 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 3) y el vacío se aplican para proporcionar una presión de <0.1 kPa (1 mm Hg). La mezcla de reacción se deja autometatizar durante el tiempo informado. El análisis por cromatografía de gases indica que el 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetilo se produce en los rendimientos indicados en la tabla 3. "Mezcla-0" es una mezcla de isómeros trans/cis 80:20 obtenida de la mezcla de reacción. La cristalización
- 20 proporciona la alimentación del isómero todo trans, "C18-0".

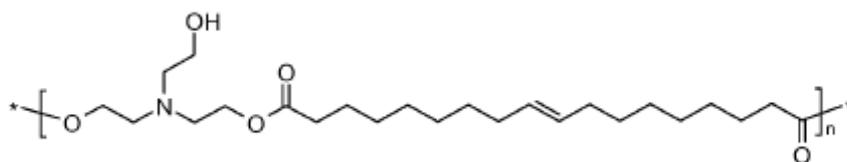
Tabla 3. Autometátesis de metil 9-dodecanoato

Muestra	Carga del catalizador (ppm mol/mol)*	Tiempo de reacción (h)	C18-0 (% de área GC)
A	100	3	83.5
B	50	3	82.5
C	25	3	83.0
D	10	3	66.2
E	15	4	90.0
F	13	4	89.9
G	10	4	81.1
H	5	4	50.9

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

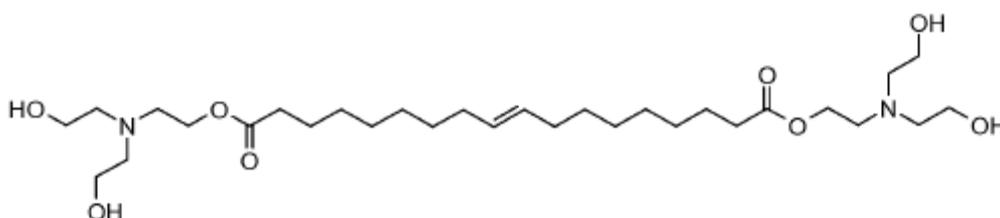
Las esteraminas se preparan a partir de los diésteres C18, "Mezcla-0" o "Mezcla-0-2" (mezclas trans-/cis 80:20) o "C18-0" (100% trans-) como se describe a continuación.

MEZCLA-3: Éster TEA C18 (2: 1) Mezcla (80:20 trans-/cis-)



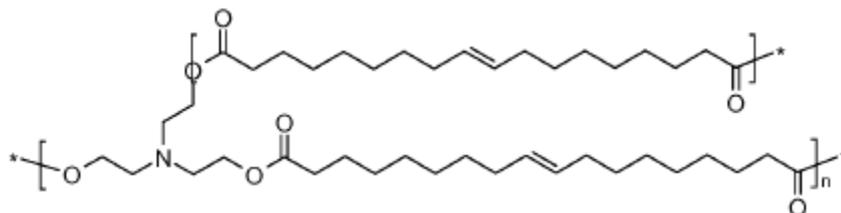
5 La mezcla-0-2 de éster metílico (246.0 g, 0.720 mol), catalizador base y trietanolamina (107.4 g, 0.720 mol) se cargan en un matraz de 4 bocas equipado con una cabeza de destilación y un condensador. Los contenidos se calientan a 80 °C, luego a 135 °C, bajo un flujo de nitrógeno (150 mL/min). El metanol se destila a medida que avanza la reacción y la temperatura aumenta gradualmente a 175 °C, durante 2 h. El flujo de nitrógeno se dirige luego por debajo de la superficie del líquido. Después de 3.5 h a 175 °C, la mezcla se enfría. El metanol recogido es el 77.4% de la cantidad teórica. La mezcla se ha vuelto viscosa y la reacción se considera completa. El producto de esteramina, Mezcla-3, tiene un valor de trietanolamina sin reaccionar del 3.46%.

MEZCLA-5: Mezcla éster TEA C18 (1: 1) (80:20 trans-/cis-)



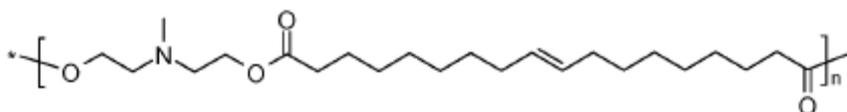
10 La mezcla-0-2 de éster metílico (167.0 g, 0.489 mol), catalizador base y trietanolamina (145.9 g, 0.978 mol) se cargan en un matraz de 4 bocas bajo una capa de nitrógeno. Se mantiene un rociado subsuperficial de nitrógeno (200 mL/min). La mezcla se agita (170 rpm) y se calienta sin vacío a 150 °C y se mantiene durante 1 h, después de lo cual la temperatura se aumenta a 180 °C y se mantiene durante 22 h. La temperatura se reduce a 175 °C (53.3 kPa (400 mm Hg)) durante otras 4 h. Después del enfriamiento, el producto de esteramina, Mezcla-5, tiene un valor de trietanolamina sin reaccionar de 14.6%.

MEZCLA-7: Mezcla éster TEA C18 (3: 1) (80:20 trans-/cis-)



20 La mezcla-0-2 de éster metílico (293.0 g, 0.858 mol), catalizador base y trietanolamina (85.3 g, 0.572 mol) se cargan en un matraz de 4 bocas equipado con una cabeza de destilación y condensador. Los contenidos se calientan a 130 °C bajo un flujo de nitrógeno (150 mL/min). El metanol se destila a medida que avanza la reacción y la temperatura aumenta gradualmente a 175 °C, durante 2 h. El flujo de nitrógeno se dirige luego por debajo de la superficie del líquido. Después de 2 horas a 175 °C, la mezcla se enfría. El metanol recogido es el 62.0% de la cantidad teórica. La mezcla se ha vuelto viscosa y la reacción se considera completa. El producto de esteramina, Mezcla-7, tiene un valor de trietanolamina sin reaccionar de 0.99%.

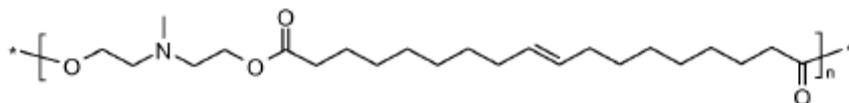
C18-9: Mezcla éster MDEA C18 (2: 1) (100% trans-)



30 El éster metílico C18-0 (258.2 g, 0.758 mol), el catalizador base y la N-metildietanolamina (90.4 g, 0.758 mol) se cargan en un matraz de 4 bocas bajo una capa de nitrógeno. Se mantiene un rociado subsuperficial de nitrógeno (175 mL/min). La mezcla se agita (170 rpm) y se calienta sin vacío a 130 °C y se mantiene durante 1 h, después de lo cual la temperatura se aumenta a 150 °C y se mantiene durante 3 h. El metanol evoluciona rápidamente, luego se ralentiza. Se añade N-metildietanolamina adicional (0.68 g) y el calentamiento continúa a 170 °C (6.7 kPa (50 mm Hg)) durante 7 h, luego a 180 °C (6.7 kPa (50 mm Hg)) durante otras 7 h. Debido a que el análisis de ¹H RMN

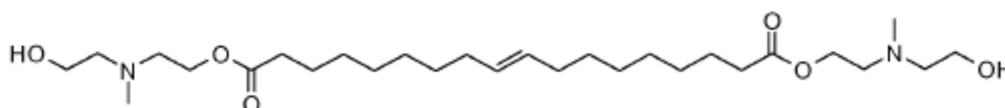
muestra un 35% del contenido de éster metílico sin reaccionar, el calentamiento continúa a 180 °C (101 kPa (760 mm Hg)) durante otras 70 h. La RMN muestra que la reacción está completa en un 93%. Se añade más N-metildietanolamina (5.5 g), y la mezcla se calienta a 180 °C y se mantiene durante la noche. Después del enfriamiento, el producto de esteramina, C18-9, tiene un valor de N-metildietanolamina sin reaccionar del 0.53%.

5 MEZCLA-9: Mezcla éster MDEA C18 (2: 1) (80:20 trans-/cis-)



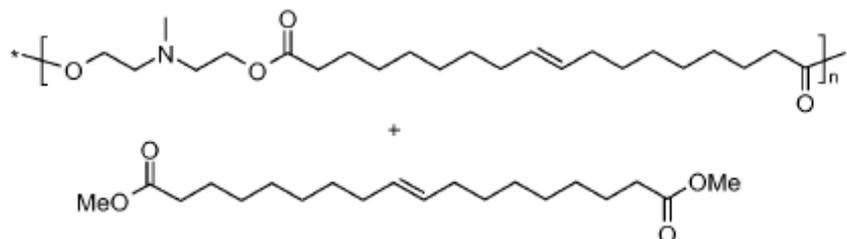
10 La mezcla-0-2 de éster metílico (266.0 g, 0.779 mol), catalizador base y N-metildietanolamina (92.8 g, 0.779 mol) se cargan en un matraz de 4 bocas bajo una capa de nitrógeno. Se mantiene un rociado de nitrógeno sobre la superficie (50-75 mL/min). La mezcla se agita (170 rpm) y se calienta sin vacío a 130 °C y se mantiene durante 6.75 h. La temperatura se incrementa gradualmente durante 9 h a 175 °C y se mantiene a 175 °C (53.3 kPa (400 mm Hg)) durante 4 h, luego a 175 °C (101 kPa (760 mm Hg)) durante 20.5 h. Después de enfriar, el producto de esteramina, Mezcla-9, tiene un valor de N-metildietanolamina sin reaccionar de 1.25%.

MEZCLA-11: Mezcla éster MDEA C18 (1: 1) (80:20 trans-/cis-)



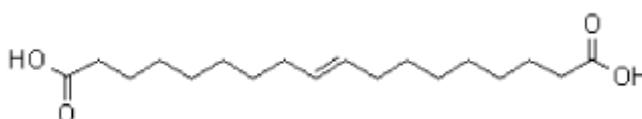
15 La mezcla-0-2 de éster metílico (186.4 g, 0.546 mol), catalizador base y N-metildietanolamina (130.0 g, 1.09 mol) se cargan en un matraz de 4 bocas bajo una capa de nitrógeno. Se mantiene un rociado de nitrógeno sobre la superficie (50-75 mL/min). La mezcla se agita (170 rpm) y se calienta sin vacío con una rampa gradual de temperatura de la siguiente manera: a 130 °C y se mantiene durante 4.75 h; a 140 °C y se mantuvo durante 16.5 h; a 150 °C y se mantuvo durante 6.5 h; A 160 °C y se mantiene durante 18 h. Posteriormente, el calentamiento continúa a 170 °C, durante 8 h con un rociado de nitrógeno debajo de la superficie (50 a 75 mL/min). Después de enfriar, el producto de esteramina, Mezcla-11, tiene un valor de N-metildietanolamina sin reaccionar del 10.6%.

MEZCLA-13: Mezcla éster MDEA C18 (3: 1) (80:20 trans-/cis-)

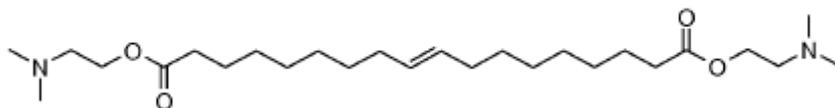


25 La mezcla-0-2 de éster metílico (311.0 g, 0.910 mol), catalizador base y N-metildietanolamina (72.3 g, 0.607 mol) se cargan en un matraz de 4 bocas bajo una capa de nitrógeno. Se mantiene un rociado de nitrógeno sobre la superficie (50-75 mL/min). La mezcla se agita (170 rpm) y se calienta, inicialmente sin vacío, con una rampa gradual de temperatura de la siguiente manera: a 130 °C y se mantiene durante 6.5 h; a 140 °C y se mantiene durante 2 h; a 150 °C y se mantiene durante 2 h; a 160 °C y se mantiene durante 1 h; a 170 °C y se mantuvo durante 2.5 h; a 175 °C (53.3 kPa (400 mm Hg)) y se mantuvo durante 2.5 h; a 175 °C (101 kPa (760 mm Hg)) y se mantuvo durante 20.5 h; a 160 °C (101 kPa (760 mm Hg)) y se mantuvo durante 16 h. Después de enfriar, el producto de esteramina, Mezcla-13, tiene un valor de N-metildietanolamina sin reaccionar de 0.45%.

MEZCLA-67: diácido graso C18 (80:20 trans-/cis-)



MEZCLA-15: Mezcla éster diDMEA C18 (80:20 trans-/cis-)



5 La mezcla de ácido graso-67 (170.7 g, 0.546 mol), preparada por hidrólisis de la mezcla-0, y N, N-dimetiletanolamina (175.3 g, 1.967 mol) se cargan en un matraz equipado con una manta de calentamiento, controlador de temperatura, agitador mecánico, rociado de nitrógeno, columna Oldershaw de cinco placas y condensador. La mezcla se calienta gradualmente a 145 °C, mientras que la temperatura del destilado superior se mantiene por debajo de 105 °C. La temperatura de reacción se mantiene a 145-150 °C, durante 4 h, luego se incrementa durante 2 horas a 180 °C, luego se mantiene a 180 °C, durante la noche. El contenido de ácidos grasos libres es 3.30% y la reacción se considera completa. La mezcla se enfría a 90 °C y el producto se extrae al vacío (2.7 kPa (20 mm Hg), 0.5 h, luego vacío total, 1.5 h). La esteramina, Mezcla-15, tiene un valor de dimetiletanolamina sin reaccionar de 0.23% y da un espectro ¹H RMN satisfactorio.

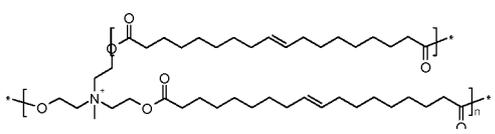
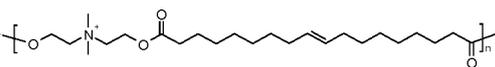
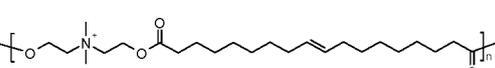
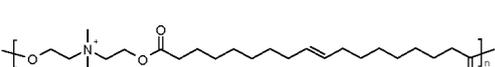
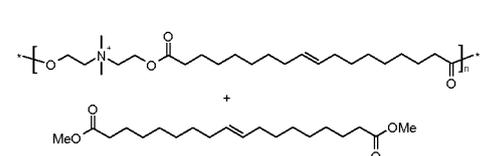
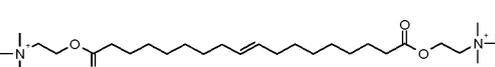
Formación de éster quat a partir de C18 y MEZCLA C18 esteraminas

15 Cada una de las esteraminas preparadas como se describe anteriormente se cuaterniza de la siguiente manera. La tabla 4 resume los productos, la cantidad de sulfato de dimetilo ("DMS," agente de cuaternización), el tiempo de reacción, la temperatura y la cantidad de solvente de alcohol isopropílico ("IPA"). La cantidad de DMS usada para todas las reacciones se determina mediante la titulación del ácido perclórico (valor "PAT") de la esteramina.

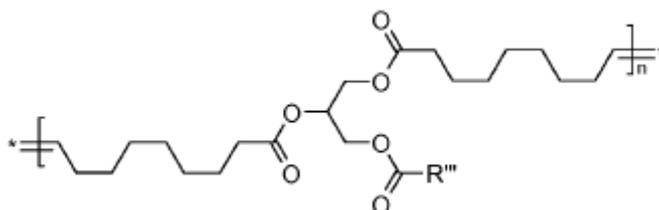
20 La esteramina se carga en un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo, un termopar/manto de calentamiento y una entrada de nitrógeno. La muestra se calienta a 50-65 °C si se usa IPA para ayudar a solubilizar la esteramina; de lo contrario, se calienta a 75-80 °C. Se añade gota a gota DMS a través de un embudo de adición. La temperatura se mantiene a 70 °C o menos si se incluye IPA y a menos de 85 °C si no se usa. Después de añadir el DMS, la temperatura se aumenta a 70 °C (si se incluye IPA) y se agita durante 2-3 h; de lo contrario, la temperatura se eleva a 85 °C y se agita durante 1 h. La reacción se considera completa si el valor PAT indica <5% de amina cuaternizable restante en función del valor PAT original de la esteramina. Se añade IPA (10-50% en peso) (a menos que se haya añadido anteriormente) para ayudar a eliminar el DMS residual. La mezcla de reacción también se calienta a 80-85 °C, durante 1-3 h para asegurar la eliminación completa del DMS; los contenidos también se prueban con un aparato Dräger para DMS residual.

Tabla 4: Síntesis de éster quat C18 y MEZCLA C18

Producto éster quat	Esteramina (g)	DMS (g)	Tiempo (h)	Temp. Rxn. (°C)	% quat por valor de PAT	IPA (g)
<p>MEZCLA-4: Mezcla Éster TEA C18 (2:1) Quat</p>	156.7	43.4	3	70	97.6	50.0
<p>MEZCLA-6: Mezcla Éster TEA C18 (1:1) Quat</p>	116.0	48.5	3	70	97.4	41.1

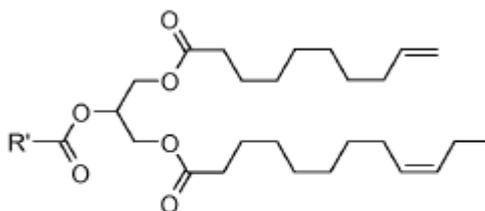
 <p>MEZCLA-8: Mezcla Éster TEA C18 (3:1) Quat</p>	181.3	36.5	3	70	98.0	72.5
 <p>C18-16: Mezcla Éster MDEA C18 (2:1) Quat</p>	143.5	38.0	3	70	98.4	45.3
 <p>MEZCLA-10: Mezcla Éster MDEA C18 (2:1) Quat</p>	146.7	37.5	3	70	98.5	35.0
 <p>MEZCLA-12: Mezcla Éster TEA C18 (1:1) Quat</p>	113.3	51.3	1	85	98.5	18.0
 <p>MEZCLA-14: Éster MDEA C18 (3:1) Quat</p>	186.3	36.3	1	80	98.0	39.3
 <p>MEZCLA-16: diDMEA C18 DiQuat</p>	91.8	46.6	2	70	97.8	30.0

Triglicéridos modificados a base de aceite de soja ("MTG-0")



Los procedimientos de los ejemplos 1A y 1E se siguen generalmente, excepto que se omite el 1-buteno.

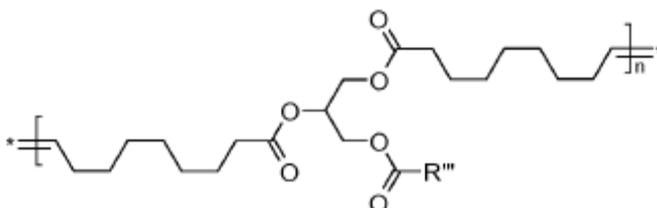
- 5 Triglicéridos mod. a partir de metátesis cruzada de aceite de soja y 1-buteno ("UTG-0")



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

Los procedimientos de los ejemplos 1A y 1E se siguen generalmente para producir UTG-0 a partir de aceite de soja y 1-buteno.

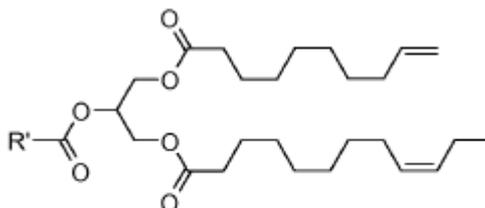
Triglicéridos modificados a base de aceite de palma ("PMTG-0")



5

Se sigue el procedimiento usado para hacer MTG-0, excepto que se usa aceite de palma en lugar de aceite de soja.

Triglicéridos mod. de metátesis cruzada de aceite de palma y 1-buteno ("PUTG-0")



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

Se sigue el procedimiento usado para hacer UTG-0, excepto que se usa aceite de palma en lugar de aceite de soja.

10 Derivados de la materia prima MTG-0

Tabla 5. Resumen de productos de triglicéridos modificados e insaturados				
	Aceite de soja		Aceite de palma	
	Auto-met. MTG-0	X-met. UTG-0	Auto-met. PMTG-0	X-met. PUTG-0
Éster TEA, 1:1	MTG-3	UTG-3	PMTG-3	PUTG-3
Éster TEA, 1:1 quat	MTG-7	UTG-7	PMTG-7	PUTG-7
Éster TEA, 2:1	MTG-1	UTG-1	PMTG-1	PUTG-1
Éster TEA, 2:1 quat	MTG-2	UTG-2	PMTG-2	PUTG-2
Éster TEA, 3:1	MTG-4	UTG-4	PMTG-4	PUTG-4

Éster TEA, 3:1 quat	MTG-8	UTG-8	PMTG-8	PUTG-8
Éster MDEA, 2:1	MTG-9	UTG-9	PMTG-9	PUTG-9
Éster MDEA, 2:1 quat	MTG-10	UTG-10	PMTG-10	PUTG-10
TEA=trietanolamina; MDEA=N-metildietanolamina.				

Esteraminas a partir de triglicéridos modificados e insaturados: procedimiento general

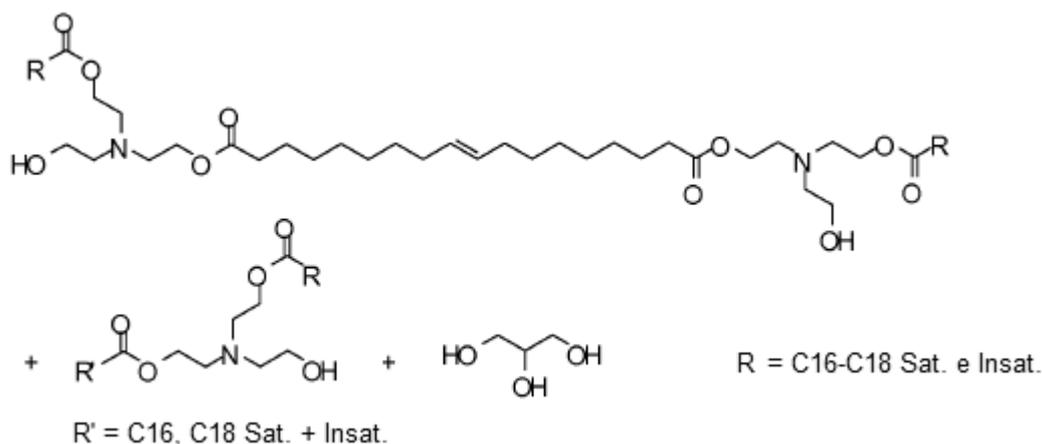
5 Las esteraminas se preparan a partir de triglicéridos modificados (MTG-0, PMTG-0) o triglicéridos insaturados (UTG-0, PUTG-0) usando el siguiente procedimiento general. Los detalles de la preparación para los productos MTG (MTG-1, -3, -4 y -9) aparecen en la tabla 6. Los productos PMTG correspondientes se preparan de manera análoga. Los detalles de la preparación para los productos PUTG (PUTG-1, -3, -4 y -9) también aparecen en la tabla 6, y los productos correspondientes de UTG se preparan de manera análoga.

10 En general, el triglicérido, la alcanolamina (trietanolamina o N-metildietanolamina) y un catalizador base se combinan en un matraz de 4 bocas. La mezcla se agita (180 rpm) y se calienta rápidamente a 175 °C bajo nitrógeno. La mezcla se deja reaccionar durante la noche y luego se enfría a temperatura ambiente para dar la esteramina. La alcanolamina residual sin reaccionar se determina mediante la titulación de la amina extraíble con agua con HCl acuoso. Las cantidades de reactivos para las esteraminas seleccionadas aparecen en la tabla 6. Las mezclas de productos específicos también se resumen a continuación.

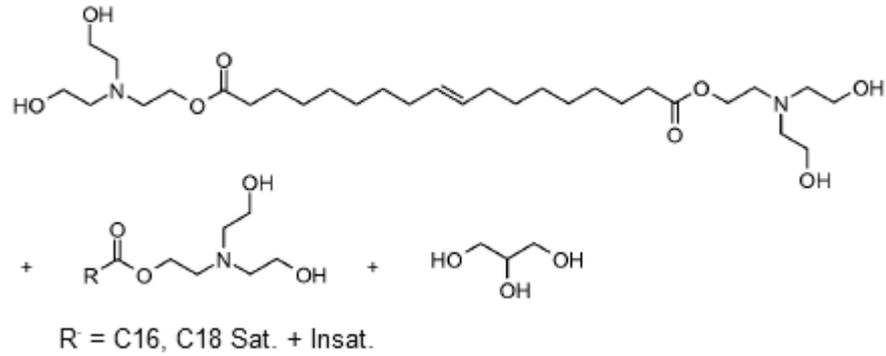
Tabla 6. Preparación de esteraminas a partir de triglicéridos modificados o insaturados

Esteramina	MTG-0, g	PUTG-0, g	TEA, g	MDEA, g	alcanolamina residual, %
MTG-1	230.6	--	70.4	--	3.88
MTG-3	187.2	--	112.7	--	14.2
MTG-4	249.8	--	51.1	--	1.38
MTG-9	239.4	--	--	60.6	3.88
PUTG-3	--	187.1	115.3	--	14.3
PUTG-1	--	230.4	69.8	--	3.68
PUTG-4	--	249.7	50.6	--	1.33
PUTG-9	--	239.3	--	59.8	2.84

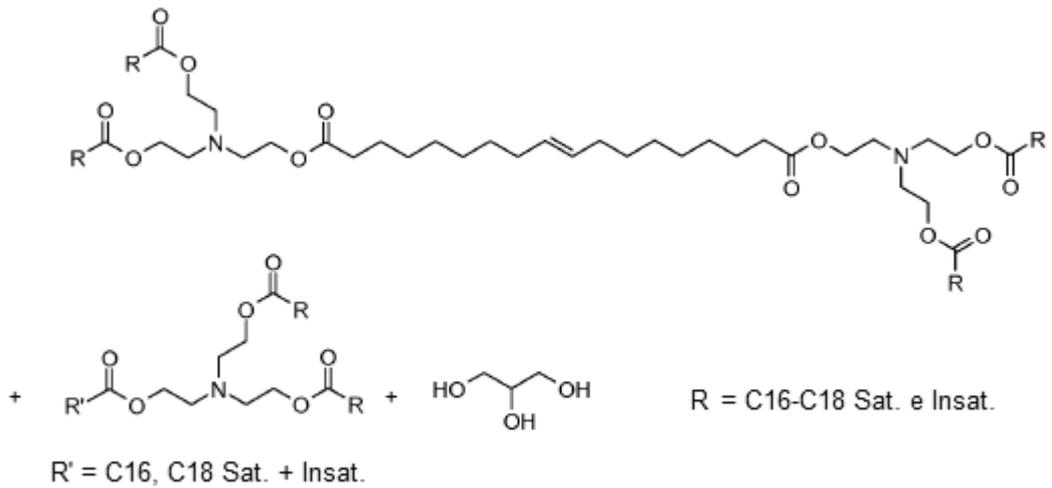
15 MTG-1: Éster TEA MTG (2:1)



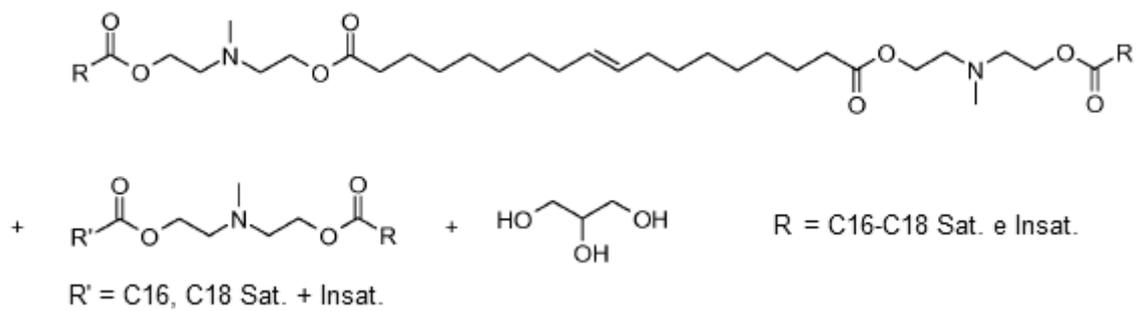
MTG-3: Éster TEA MTG (1:1)



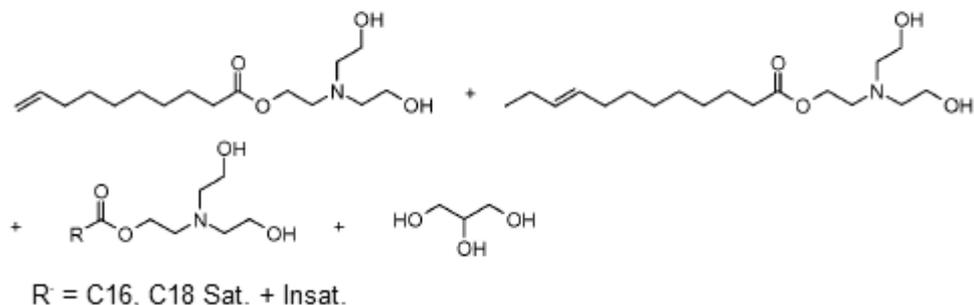
MTG-4: Éster TEA MTG (3:1)



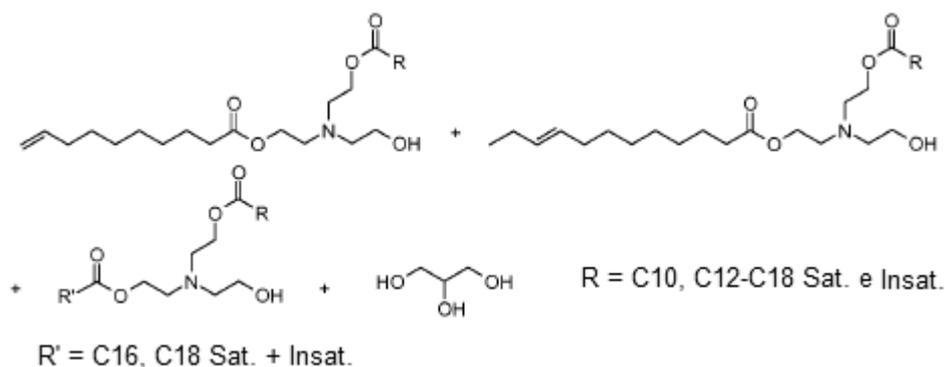
5 MTG-9: Éster MDEA MTG (2:1)



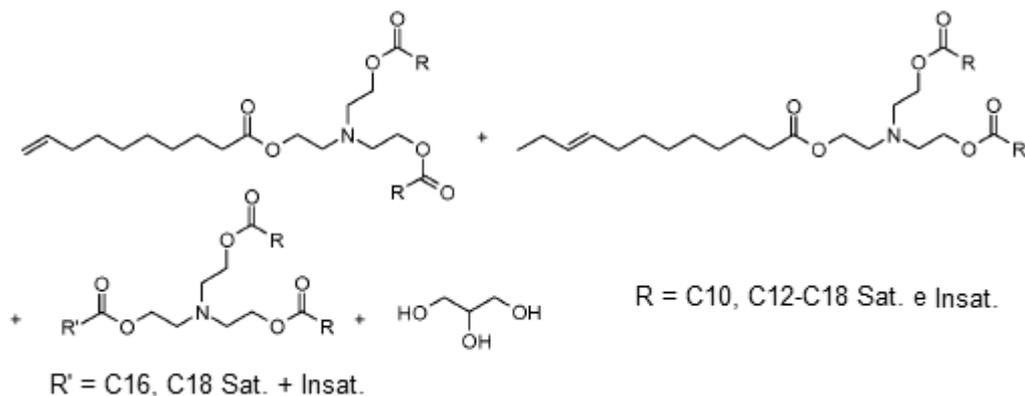
PUTG-3: Éster TEA PUTG (1:1)



PUTG-1: Éster TEA PUTG (2:1)

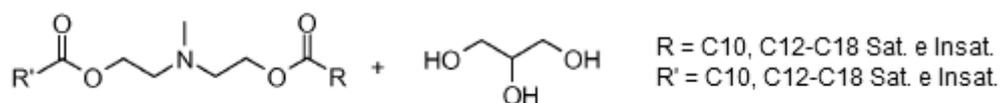


PUTG-4: Éster TEA PUTG (3:1)



5

PUTG-9: Éster MDEA PUTG (2:1)



Cuaternización de esteraminas a partir de triglicéridos modificados e insaturados: procedimiento general

10 Las esteraminas preparadas a partir de triglicéridos modificados o insaturados se cuaternizan usando el siguiente procedimiento general. Los detalles de la preparación para los productos de MTG (MTG-2, -7, -8 y -10) aparecen en la tabla 7. Los productos de PMTG correspondientes se preparan de manera análoga. Los detalles de la preparación para los productos PUTG (PUTG-2, -7, -8 y -10) también aparecen en la tabla 7, y los productos correspondientes de UTG se preparan de manera análoga.

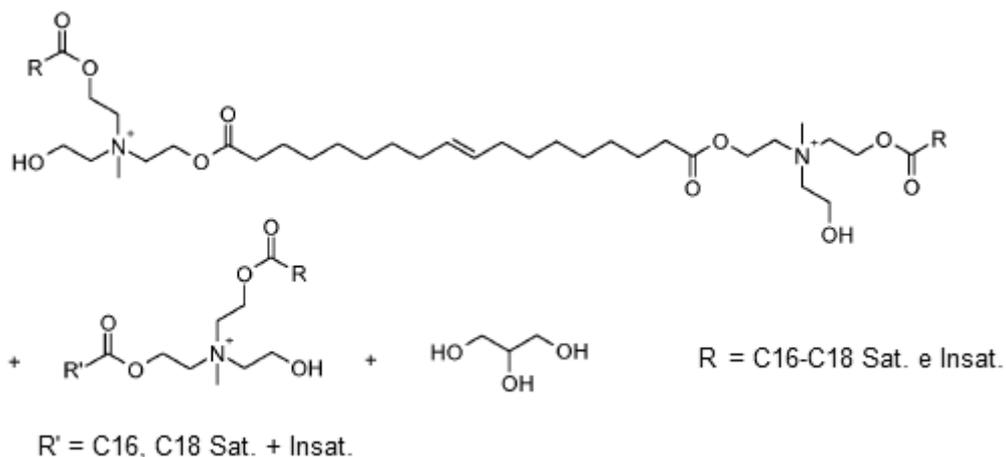
15 En general, la esteramina se carga en un matraz de fondo redondo equipado con un condensador, un termopar, una manta calefactora y una entrada de nitrógeno, y el contenido se calienta a 80 °C. Se añade sulfato de dimetilo

5 ("DMS") mediante un embudo de adición. Se añade suficiente DMS para lograr una cuaternización > 95% según lo determinado a partir del valor de titulación del ácido perclórico (PAT). Después de la adición de DMS, la temperatura se eleva a 85 °C. Una hora después de que se complete la adición de DMS, el % de cuaternización es de -98%. Se añade alcohol isopropílico (IPA) y la temperatura se eleva a 86 °C. Después de 1 h, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y el éster quat se retira y se prueba con un aparato Dräger para determinar el DMS residual. Para la preparación de PUTG-8, el IPA se incluye en la carga inicial, y la temperatura de reacción se ajusta a la baja de 65 °C a 70 °C de acuerdo con lo anterior. Las cantidades de reactivos para los ésteres cuaternizados seleccionados aparecen en la tabla 7. Las mezclas de productos objetivo también se resumen a continuación.

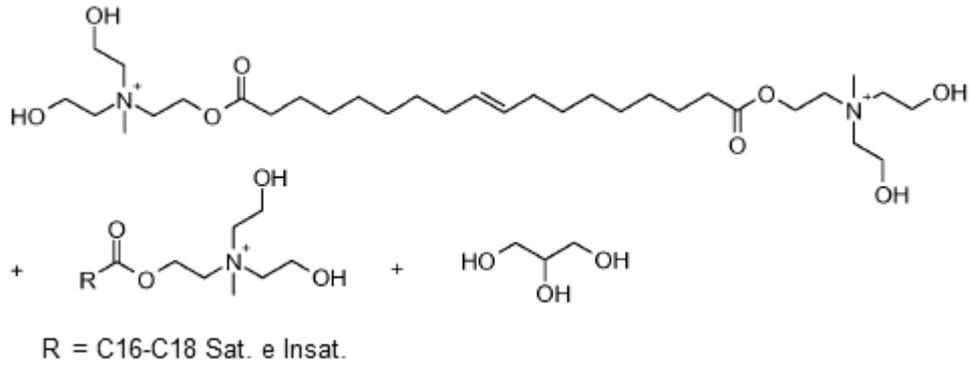
Tabla 7. Cuaternización de Esteraminas a partir de triglicéridos modificados o insaturados

Éster quat	Esteramina	Esteramina, g	DMS, q	IPA, g
MTG-2	MTG-1	143.1	27.4	19.1
MTG-7	MTG-3	138.9	43.2	20.2
MTG-8	MTG-4	141.2	19.4	17.8
MTG-10	MTG-9	147.6	29.4	19.7
UTG-2	UTG-1	157.3	32.1	21.0
PUTG-7	PUTG-3	151.4	48.1	22.1
PUTG-2	PUTG-1	147.7	28.1	19.5
PUTG-8	PUTG-4	150.6	20.5	19.1
PUTG-10	PUTG-9	148.3	27.4	19.6

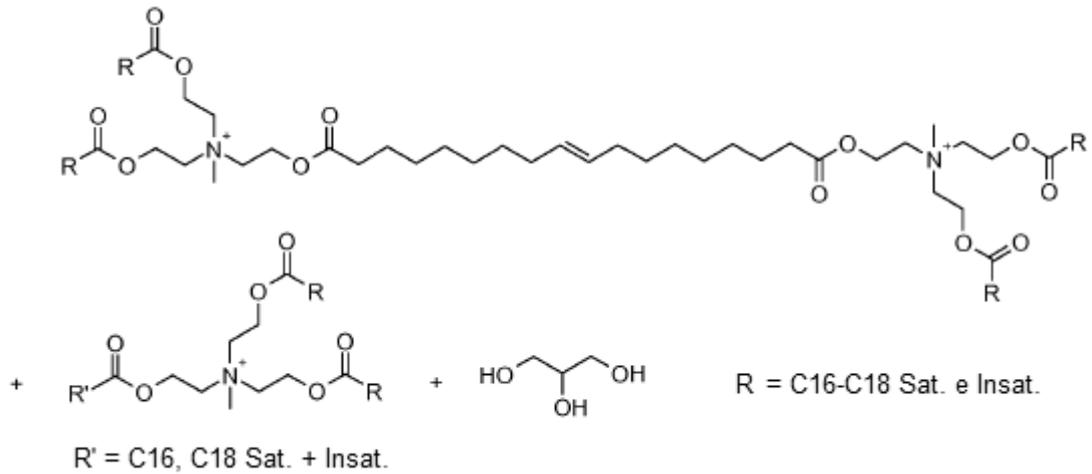
10 MTG-2 Éster TEA MTG (2:1) Quat



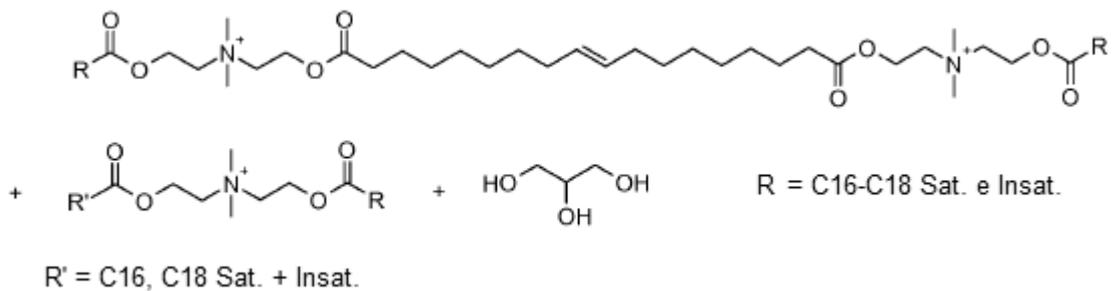
MTG-7: Éster TEA MTG (1:1) Quat



MTG-8: Éster TEA MTG (3:1) Quat

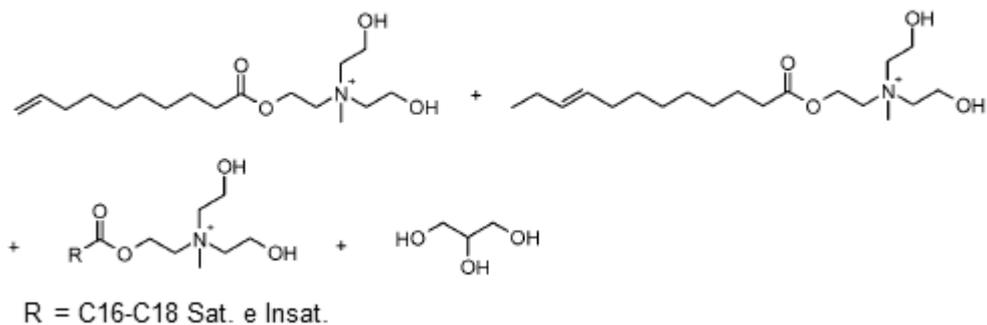


MTG-10: Éster MDEA MTG (2:1) Quat

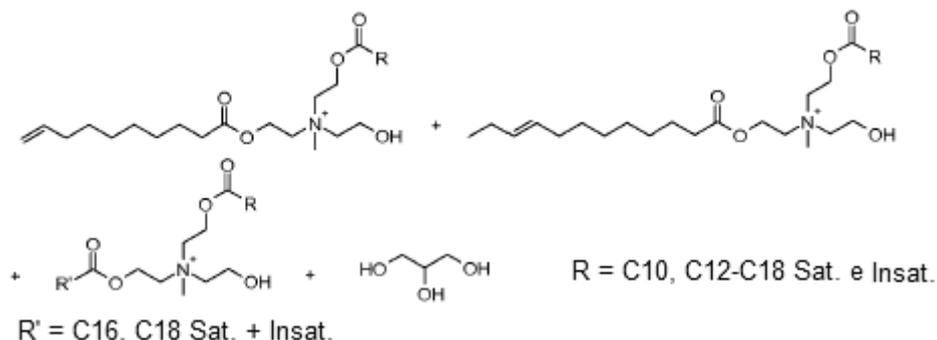


5

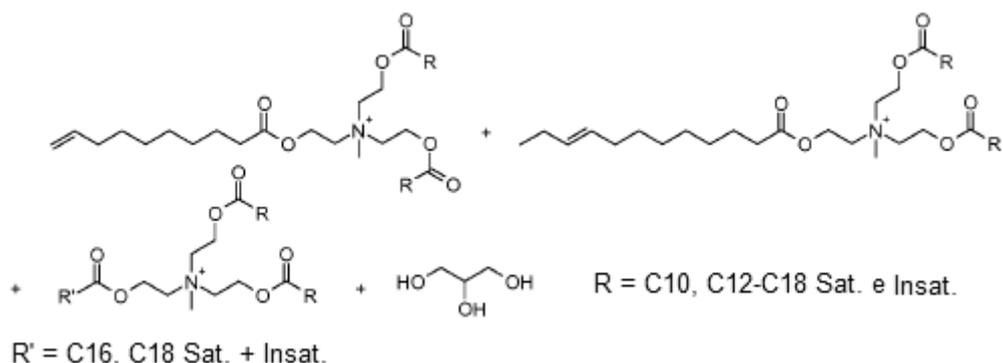
PUTG-7: Éster TEA PUTG (1:1) Quat



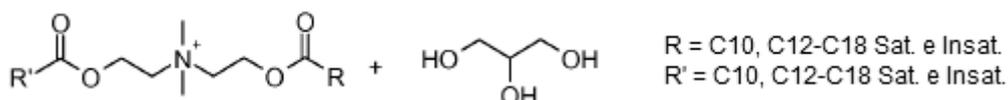
PUTG-2 Éster TEA PUTG (2:1) Quat



PUTG-8: Éster TEA PUTG (3:1) Quat



5 PUTG-10: Éster MDEA PUTG (2:1) Quat



Pruebas de formulación de herbicidas solubles en agua

10 Los candidatos a surfactantes para aplicaciones de herbicidas solubles en agua se examinan como sustitutos de la porción de la mezcla aniónica, no iónica o aniónica/no iónica y se comparan con un estándar adyuvante conocido de la industria para uso en paraquat, una formulación de concentrado de herbicida soluble en agua. Se lleva a cabo una prueba de dilución estándar mediante la cual los concentrados se diluyen en agua para determinar si la solubilidad es completa.

15 Control: Se añade paraquat (9.13 g de 43.8% de material activo) a un vial de vidrio de 20 mL. Se añade un adyuvante de paraquat industrial conocido (2.8 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 s. Se añade agua desionizada (8.07 g), y la mezcla se reanuda durante 30 s. Se añaden 342 ppm de agua estándar (47.5 mL) a un cilindro Nessler de 50 mL, que se cierra y se equilibra en un baño de agua a 30 °C. Una vez que el agua de prueba se equilibra, el paraquat formulado (2.5 mL) se añade con una pipeta en el cilindro. El cilindro se cierra y se invierte diez veces. La solubilidad se registra como completa o incompleta. Los cilindros se dejan reposar 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 de las pruebas de solubilidad aparecen en la tabla 8 a continuación.

25 Muestra de prueba aniónica: Se añade paraquat (4.57 g de 43.8% de material activo) a un vial de vidrio de 20 mL. Se añade un surfactante de etoxilato de alquilfenol de ocho a diez moles (0.7 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 s. Se añade una muestra de prueba (0.7 g) y la mezcla se reanuda durante 30 s. Se añade agua desionizada (4.03 g) y la mezcla se reanuda durante 30 s. Una muestra de 2.5 mL del paraquat formulado se añade a 47.5 mL de agua de dureza de 342 ppm, y las pruebas continúan como se describió anteriormente para la muestra de control.

Muestra de prueba no iónica: se añade paraquat (4.57 g de 43.8% de material activo) a un vial de vidrio de 20 mL. Se añade la muestra de prueba (0.7 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 s. Se añade sulfonato de

alquilbenceno lineal de sodio ("NaLAS," 0.7 g) y la mezcla se reanuda durante 30 s. Se añade agua desionizada (4.03 g) y la mezcla se reanuda durante 30 s. Una muestra de 2.5 mL del paraquat formulado se añade a 47.5 mL de agua de dureza de 342 ppm, y las pruebas continúan como se describió anteriormente para la muestra de control.

5 Muestra de prueba adyuvante (aniónica/no iónica): se añade paraquat (4.57 g de 43.8% de material activo) a un vial de vidrio de 20 mL. Se añade la muestra de prueba (1.4 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 s. Se añade agua desionizada (4.03 g) y la mezcla se reanuda durante 30 s. Una muestra de 2.5 mL del paraquat formulado se añade a 47.5 mL de agua de dureza de 342 ppm, y las pruebas continúan como se describió anteriormente para la muestra de control.

10 Criterios para la solubilidad de la emulsión: las muestras de prueba deben ser tan buenas o mejores que el control sin separación después de una hora. Tres muestras de prueba funcionan igual o mejor que el control en la prueba de estabilidad de la emulsión. Los resultados aparecen en la tabla 8.

muestra de prueba	Aniónico			No iónico			Adyuvante			Clasificación
	sol	1 h	24 h	sol	1 h	24 h	sol	1 h	24 h	
C10-7	S	0	0	S	0	0	S	0	0	buena
C12-7	S	0	0	D	0	0	S	0	0	buena
Mezcla-16	S	0	0	D	Tr	Tr	S	0.25	0.25	buena

D = dispersable; S = soluble; I = insoluble; Tr = residuo
 Resultado del control: Solubilidad: D; 1 h: 0 mL; 24 h: Tr.

Selección del dispersante agrícola:

15 El potencial de una composición para uso como dispersante agrícola se evalúa por su desempeño con cinco ingredientes activos pesticidas típicos: atrazina, clorotalonil, diurón, imidacloprid y tebuconazol. El desempeño de cada muestra de dispersante se evalúa en comparación con cinco dispersantes estándar Stepsperse®: DF-100, DF-200, DF-400, DF-500 y DF-600 (todos productos de Stepan Company), y cada uno se prueba con y sin un agente humectante no iónico o aniónico. Los resultados globales frente a los controles se resumen en la tabla 9; cuatro esteraminas funcionan al menos tan bien como los controles. Los detalles de las pruebas individuales se presentan en la tabla 10 (se incluye el agente humectante) y en la tabla 11 (sin agente humectante). Tener en cuenta que la muestra C12-3 recibe una calificación general de "buena" cuando se tienen en cuenta los resultados con y sin el agente humectante.

25 Se prepara una muestra de selección como se muestra a continuación para cada activo. Los agentes humectantes, arcillas y diversos aditivos se incluyen o excluyen del procedimiento de selección según sea necesario. El porcentaje en peso de pesticida ("material técnico") en la formulación depende del nivel activo deseado del producto final. El nivel activo elegido es similar a otros productos en el mercado. Si este es un nuevo ingrediente activo, entonces se usa el nivel activo más alto.

30 Las muestras se evalúan en aguas de dureza variable, en este caso 342 ppm y 1000 ppm. Las evaluaciones iniciales se realizan a temperatura ambiente. Otras temperaturas pueden ser evaluadas como se desee. El agua de 342 ppm se hace 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 fabrica de manera similar usando 0.89 g de cloruro de calcio y 0.40 g de magnesio cloruro de hexahidrato.

35 El material técnico (60-92.5% en peso), el agente humectante (0.5-1.0% en peso cuando se usa), sílice (0.5-1.0% en peso) y arcilla (balance) se mezclan en un recipiente apropiado. La mezcla se muele hasta un tamaño de partícula de al menos un d (90) de <20 µ usando un martillo y molinos de aire/chorro según sea necesario. El dispersante de prueba (0.1 g) se añade al agua de prueba (50 mL) en un vaso de precipitados y se agita durante 1-2 minutos. El polvo molido que contiene el material técnico (1.0 g) se añade a la solución dispersante y se agita hasta que todo el polvo esté húmedo (2-5 min.). La mezcla se transfiere a un cilindro de 100 mL usando agua de prueba adicional para enjuagar el vaso de precipitados y luego se diluye a volumen. El cilindro se detiene e invierte diez veces, luego se deja reposar. La inspección visual se realiza a t = 0.5, 1.0, 2.0 y 24 horas, y se registra la cantidad de sedimento observada (en mL). Residuo de sedimento = "Tr" (véase las tablas 10-11).

Tabla 9. Desempeño general como dispersante agrícola

ES 2 702 798 T3

Muestra		Clasificación
C10-5		Superior
C12-3		Buena
C12-5		Buena
C12-7		Buena
Controles		Buena

Tabla 10. Pruebas de dispersantes agrícolas: se incluye agente humectante no iónico o aniónico						
Resultados de sedimentación a 1 h; 24 h (mL)						
	Agua de prueba, ppm	DF-200 (aniónico)	DF-500 (aniónico)	C12-3 (no iónico)	C12-5 (no iónico)	C12-7 (aniónico)
Diurón	342	0.25-0.5; 1	Tr; 1	0.75; 1.25	0.5-1; 1	1.5; 2
	1000	0.5-1; 1-1.25	2-2.5; 2	0.25-0.5; 0.75	0.5-1; 1	2.25; 2
Clorotalonil	342	0.25; 1.5	Tr; 1.25	0.5; 2	0.5; 1	Tr; 1
	1000	Tr; 1.75	5; 3.5	Tr-0.5; 1-1.25	0.5; 1	Tr; 0.75
Imidacloprid	342	Tr; 1-1.5	Tr; 1.5-2	Tr-0.25; 1	0.75-1; 1-1.5	1; 1.75-2
	1000	Tr; 2	1-1.5; 3	Tr-0.25; 1	0.75-1; 2	0.5-1; 1.5-2
Tebuconazol	342	0; 1	Tr; 1	Tr; 0.5	Tr; 1	3; 3.5
	1000	0.5-1; 3.5-4	12; 5	5.25; 3	Tr; 1	3.5; 3.5-3.75
Atrazina	342	Tr; 1	Tr; 1	Tr-0.25; 1.5	0.25-0.5; 1-1.5	0.25-0.5; 1.75-2
	1000	Tr; 2	7; 4	0.25; 1	0.5-1; 2	0.25-0.5; 1
Clasificación		control	control	buena	buena	buena

Tabla 11. Pruebas de dispersantes agrícolas: Sin agente humectante					
Resultados de sedimentación a 1 h; 24 h (mL)					
	agua de prueba, ppm	DF-200	DF-500	C10-5	C12-3
Diurón	342	1; 2	0.5; 1-1.5	0.25-0.5; 1	0.75-1; 1.5
	1000	1; 2-2.5	0.5-0.75; 2	0.25-0.5; 0.75-1	2.5-3; 2-2.5
Clorotalonil	342	0.25; 1-1.25	0.25; 1-1.25	0.25-0.5; 1.25-1.5	5-5.5; 4
	1000	0.25-0.5; 1.25-1.5	2; 3	0.25-0.5; 1-1.25	5-5.25; 4
Imidacloprid	342	Tr; 1-1.5	0.5-1; 2	0.75-1; 1-1.25	0.5-0.75; 1.5-2

ES 2 702 798 T3

	1000	Tr; 1-1.5	0.5-1; 2-2.5	0.5-0.75; 1-1.25	2-2.25; 2
Tebuconazol	342	Tr; 1.25	Tr; 1.5	0; 0.25-0.5	0.5-0.75; 2-2.5
	1000	Tr; 3	Tr; 3	0; 0.5-0.75	5; 4.5-5
Atrazina	342	Tr-0.25; 1-1.5	0.5; 1	Tr-0.25; 0.75-1	1.5-2; 3
	1000	Tr-0.25; 1-1.5	6; 3	Tr-0.25; 0.75-1	3; 4
Clasificación		control	control	superior	inferior

Limpiadores de superficies duras: desengrasantes acuosos

5 Esta prueba mide la capacidad de un producto de limpieza para eliminar la suciedad grasienta de una baldosa de vinilo blanco. La prueba es automatizada y usa un aparato de lavado de línea recta Gardner, estándar de la industria. Una cámara y una iluminación controlada se usan para tomar un video en vivo del procedimiento de limpieza. La máquina usa una esponja humedecida con una cantidad conocida de producto de prueba. A medida que la máquina limpia la esponja sobre la baldosa sucia, el video registra el resultado, a partir del cual se puede determinar un porcentaje de limpieza. Se realizan un total de 10 movimientos usando una formulación de prueba diluida 1:32 con agua, y se calcula la limpieza para cada uno de los movimientos 1-10 para proporcionar un perfil de la eficiencia de limpieza del producto. La muestra de prueba se usa como un componente de diferentes formulaciones de control dependiendo de si es aniónico, anfótero o no iónico.

10 Un limpiador neutro diluible para todo uso se prepara a partir de propilenglicol n-propil éter (4.0 g), butilcarbitol (4.0 g), citrato de sodio (4.0 g), Stepanol® WA-Extra PCK (laurilsulfato de sodio, Stepan, 1.0 g), muestra de prueba (0.90 g si 100% de material activo) y agua desionizada (hasta 100.0 g de solución). La muestra de control para pruebas no iónicas/anfóteras reemplaza la muestra de prueba con Bio-Soft® EC-690 (alcohol etoxilado, Stepan, 1.0 g, nominalmente 90% de material activo).

Composición del suelo:

20 Las baldosas se ensucian con un medio particulado (50 mg) y un medio oleoso (5 gotas). El medio particulado está compuesto de (en partes en peso) hiperhumus (39), aceite de parafina (1), aceite de motor usado (1.5), cemento Portland (17.7), sílice 1 (8), negro de molaca (1.5), óxido de hierro (0.3), arcilla negra bandy (18), ácido esteárico (2) y ácido oleico (2). El medio de aceite está compuesto de queroseno (12), solvente Stoddard (12), aceite de parafina (1), aceite de motor SAE-10 (1), manteca de Crisco® (producto de JM Smucker Company) (1), aceite de oliva (3), ácido linoleico (3) y escualeno (3).

25 Cuatro muestras, Mezcla-3, Mezcla-5, Mezcla-15 y UTG-7, funcionan igual que sus controles correspondientes en esta prueba (véanse la tablas 12A y 12B).

	Promedio de % de limpieza después de 2, 4, 6, 8 o 10 golpes				
	2	4	6	8	10
Control 4	52.5	58.2	59.5	60.9	63.3
Control 18	62.2	67.6	70.4	71.7	71.7
Control 19	60.8	68.0	70.6	71.4	71.5

Muestra	Con. #	Clase de compuesto	Promedio de % de limpieza					Clasificación
			2	4	6	8	10	

Mezcla-3	19	Éster TEA	55.0	61.6	63.3	65.6	66.7	igual
Mezcla-5	4	Éster TEA	60.1	62.0	64.7	66.3	67.1	igual
Mezcla-15	18	Éster DMEA	47.0	60.9	62.8	64.3	65.5	igual
UTG-7	4	Éster TEA quat	59.5	62.7	63.7	66.0	66.4	igual

Acondicionadores para el cabello: Procedimiento para la evaluación de la facilidad de peinado en mojado

- Se preparan trenzas para el cabello (25 cm (10") de longitud, 2-3 g) usando un tipo de cabello consistente y uniforme (doble blanqueado, rubio). Las trenzas se lavan colectivamente con una solución activa de lauril sulfato de sodio al 15%. Se debe tener cuidado para evitar el enredo excesivo durante el lavado con champú. Las trenzas se enjuagan con agua del grifo a 40 °C. El procedimiento se repite para simular una aplicación de champú doble. Las trenzas se separan y se etiquetan para su prueba. Preparación del acondicionador (2.0 cm³), ya sea la prueba o el control, se aplica a cada producto limpio y húmedo con una jeringa. Cuando el material de prueba es una esteramina no cuaternizada, el acondicionador base usado como control para la prueba contiene alcohol cetílico (2.0%), hidroxietilcelulosa (0.7%), cloruro de cetrimonio (1.0%), cloruro de potasio (0.5%) y agua (c.s. a 100%). La esteramina no cuaternizada se formula como un aditivo del 2% en peso (activos) del acondicionador base. Cuando el material de prueba es una esteramina cuaternizada, el acondicionador usado como control para la prueba contiene alcohol cetílico (3%), cloruro de cetrimonio (1%) y agua (c.s. a 100%). La esteramina cuaternizada se formula al 1% de activo en un acondicionador que contiene alcohol cetílico (3%) y agua (c.s. a 100%).
- El acondicionador se trabaja a través del cabello durante un minuto con movimientos de los dedos hacia abajo. Las trenzas se enjuagan a fondo con agua del grifo a 40 °C. El exceso de agua se exprime de cada mechón para simular el cabello con una toalla seca. El pelo se peina, al principio, en estado húmedo. La facilidad de peinado se evalúa para las muestras de prueba y el acondicionador base o de control, y las calificaciones cualitativas se asignan a las muestras de prueba en comparación con los resultados solo con el acondicionador de base o de control.
- Cuando el material es una esteramina no cuaternizada, la mejora del acondicionamiento de la base por el aditivo de esteramina es el criterio de éxito técnico en esta etapa y es la base para una calificación superior. Igual al menor desempeño en comparación con el acondicionador base, obtiene una calificación inferior.
- Cuando el material es una esteramina cuaternizada, el sistema de clasificación es el siguiente: "superior" es una mejora del peinado en húmedo por encima del acondicionador usado como control para la prueba; "igual" es un peinado en húmedo comparable al acondicionador usado como control para la prueba; e "inferior" es el peinado en húmedo peor que el acondicionador usado como control para la prueba. Los resultados aparecen en la tabla 13.

Superior			Buena		
MTG-1	PUTG-1	Acondicionador base			
UTG-4	PUTG-4	PMTG-7*			
PMTG-1	PUTG-7*				
PMTG-4	PUTG-9				
PMTG-9					
* esteraminas cuaternizadas					

Cuidado personal: Aplicación de limpieza

- Las pruebas de viscosidad y de espuma de agitación mecánica se usan para evaluar el valor probable de un surfactante particular como surfactante secundario en aplicaciones de limpieza para el cuidado personal.

Todas las muestras experimentales se evalúan por su desempeño frente a un control (ya sea cocamida MEA o cocamidopropilbetaina).

5 Las curvas de viscosidad se generan preparando soluciones acuosas del material de prueba o el control con 12% de lauril éter sulfato de sodio (1) activo (SLES-1), luego midiendo la viscosidad por medio de un viscosímetro Brookfield DV-1 +. Los contenidos activos del material de prueba son 1.5% si el material es una amidoamina, y 3% si el material es un óxido de amidoamina. El cloruro de sodio se añade gradualmente (1-3% en peso) y la viscosidad se registra como una función del aumento de la concentración de NaCl. Un "buen" resultado es una curva que muestra una acumulación de viscosidad comparable a la muestra de control. Una calificación "superior" indica que la muestra genera viscosidad sustancialmente más rápidamente que el control.

10 Las propiedades de formación de espuma se evalúan usando un ensayo de espuma de agitación mecánica. Se preparan soluciones acuosas compuestas de 12% de SLES-1 activo y el material de prueba o control (1.5% de contenido activo si el material es una amidoamina, 3% de contenido activo si el material es un óxido de amidoamina). Las soluciones de muestra calculadas al 0.2% del surfactante total se hacen a partir de las soluciones acuosas usando agua del grifo a 25 °C. Una porción de 100.0 g de la solución se transfiere cuidadosamente a un cilindro graduado de 500 mL. Se añade aceite de ricino (2.0 g). El cilindro se cierra y se invierte mecánicamente diez veces, luego se deja reposar durante 15 s. Se registra la altura de la espuma. Después de 5 minutos, se registra de nuevo la altura de la espuma. El experimento se repite sin el aceite de ricino. En un conjunto de experimentos, la base de limpieza contiene SLES-1 tanto en la ejecución experimental como en la de control. En una segunda serie de experimentos, la base de limpieza contiene otro surfactante aniónico ampliamente usado, esto es, 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 prueba da como resultado alturas de espuma que se encuentran dentro de +/- 25 mL de las ejecuciones de control. Resultados > 25 mL del control obtuvieron una calificación superior; Los resultados <25 mL del control se clasifican como inferiores.

La MTG-1, cuando se probó contra cocamidopropil betaína, demuestra propiedades iguales de formación de espuma y viscosidad, y se califica como "buena" en general.

Cuidado personal/jabón para manos antibacteriano:

25 Método para determinar el beneficio de mejora de espuma

30 El volumen de espuma, que señala "limpio" a los consumidores, es un atributo deseable en un jabón para manos antibacteriano. Debido a que los activos antibacterianos catiónicos no son compatibles con los surfactantes aniónicos (los mejores espumantes), el desafío de lograr suficiente volumen de espuma con ellos. El método a continuación identifica los surfactantes que proporcionan más volumen de espuma que la cocamidopropilbetaína (base de activos/activos) en una base para manos antibacteriana. Formulación: agua desionizada (c.s. a 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 prueba o cocamidopropilbetaína (3.0% en peso).

35 Las soluciones se preparan combinando los ingredientes en el orden prescrito anteriormente, agitando con una barra de agitación o mezclando suavemente usando un agitador superior o manualmente usando una espátula. Se puede aplicar calor si la molécula de prueba es un sólido a temperatura ambiente. La mezcla se mantiene para asegurar una solución homogénea. El pH se ajusta a 6.5 +/- 0.5.

40 Las soluciones de prueba y control se comparan, con y sin 2% de aceite de ricino, a una concentración total de surfactante activo de 0.2% (2.22 g de solución a 100 mL con agua del grifo del lago Michigan, ~150 ppm de dureza de Ca/Mg) para el volumen de espuma usando la prueba de inversión del cilindro. Se toman mediciones iniciales y retrasadas (5 min.).

Sistema de clasificación: Superior: un resultado > 25 mL sobre el control de cocamidopropilbetaína en sistemas de aceite y sin aceite. Buena: un resultado dentro de los 25 mL del control de cocamidopropilbetaína en sistemas de aceite y sin aceite. Inferior: un resultado > 25 mL por debajo del control de cocamidopropilbetaína en sistemas de aceite y sin aceite.

45 En comparación con los controles, tres muestras, C10-5, C12-7 y UTG-2, todas muestran un buen desempeño general en las pruebas de jabón para manos antibacteriano.

Inhibición de la corrosión en campos petroleros: Procedimiento de resistencia a la polarización

50 La resistencia a la polarización se realiza en salmuera NACE diluida (3.5% en peso de NaCl; 0.111% en peso de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0.068% en peso de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en condiciones dulces (rociado de CO_2) a 50 °C. El electrodo de trabajo es cilíndrico, hecho de acero C1018 y gira a 3000 rpm. El contraelectrodo es un alambre de platino. La referencia es un electrodo de calomel con un puente salino interno. Se establece una tasa de corrosión de referencia durante al menos un período de 3 h. Una vez establecida la línea de base, se inyecta el inhibidor de la corrosión y se recopilan los datos durante el resto del período de prueba. La concentración deseada de inhibidor es 0.00011-0.0010 meq/g de activo. Detalles del software: el retraso inicial se activa a los 1800 s con una estabilidad de 0.05 mV/s; intervalo: -0.02 a + 0.02V; velocidad de barrido: 0.1mV/s; periodo de muestra: 1 s; recolección de datos: ~ 24

ES 2 702 798 T3

h. La tasa de corrosión final es un promedio de las últimas 5 a 6 h de recolección de datos. La tasa de protección se calcula a partir de:

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

5 Como se muestra en la tabla 14, veintiuna de las muestras analizadas muestran un desempeño general como inhibidores de la corrosión que igualan o superan al del control.

Tabla 14. Desempeño en los inhibidores de la corrosión EOR				
Muestra	Tasa de protección (%)			Calificación general
	Dosis baja	Dosis media	Dosis alta	
Estándar industrial A	85	85	80	
Control B	66	83	76	
Control C	97	98	97	
Control D	90	98	85	
C10-5	90	72	61	buena
C12-5	80	89	90	buena
C16-7	80	73	78	buena
Mezcla-4	84	88	89	buena
Mezcla-6	91	90	80	buena
Mezcla-10	79	85	82	buena
MTG-2	59	95	89	buena
MTG-7	80	89	81	buena
MTG-8	16	77	95	buena
MTG-10	72	72	50	buena
PMTG-2	71	85	90	buena
PMTG-7	98	84	73	buena
PMTG-8	96	98	99	buena
PMTG-10	93	85	89	buena
UTG-2	95	91	89	buena
UTG-7	92	86	90	buena
UTG-10	87	95	93	superior
PUTG-2	93	91	90	buena
PUTG-7	94	87	63	buena

ES 2 702 798 T3

PUTG-8	71	90	83	buena
PUTG-10	94	76	70	buena

Los ejemplos anteriores se entienden solamente como ilustraciones. Las siguientes reivindicaciones definen la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una esteramina que comprende un producto de reacción de un ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ derivado de metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados éster con una alcanolamina terciaria, dicha esteramina tiene la fórmula:



dónde:

R¹ es alquilo C₁-C₆; R² es -(CH₂)₇-CH = CHR³ o -(CH₂)₇-CH = CH-(CH₂)₇-CO₂R⁴; R³ es hidrógeno o alquilo C₁-C₇;

R⁴ es alquilo, arilo, alquenilo, oxialquileno, polioxialquileno, éster de glicerilo sustituido o no sustituido, o un catión mono o divalente; m = 1-3; n = 1-4; z = 0 o 1; y cuando z = 0, n = 2-4;

10 y en el que cuando R³ es alquilo C₁-C₇, la esteramina tiene al menos 25% en moles de insaturación trans-Δ⁹.

2. Un derivado hecho por uno o más de cuaternización, sulfonación, alcoxilación, sulfatación y sulfitación de la esteramina de la reivindicación 1.

3. La esteramina de la reivindicación 1, en la que la alcanolamina se selecciona del grupo que consiste en trietanolamina, N-metildietanolamina, N, N-dimetiletanolamina, y derivados alcoxilados de los mismos.

15 4. La esteramina de la reivindicación 1, en la que el derivado éster es un triglicérido modificado hecho por autometátesis de un aceite natural.

5. La esteramina de la reivindicación 4, en la que el aceite natural se selecciona del grupo que consiste en aceite de soja, aceite de palma, aceite de colza, aceite de algas y mezclas de los mismos.

20 6. La esteramina de la reivindicación 1, en la que el derivado éster es un triglicérido insaturado hecho por metátesis cruzada de un aceite natural con una olefina.

7. La esteramina de la reivindicación 6, en la que el aceite natural se selecciona del grupo que consiste en aceite de soja, aceite de palma, aceite de colza, aceite de algas y mezclas de los mismos, y la olefina es una α-olefina C₂-C₈ o una olefina C₄-C₉ interna.

25 8. Un derivado hecho por uno o más de cuaternización, sulfonación, alcoxilación, sulfatación, y sulfitación de la esteramina de la reivindicación 4 o 6.

9. La esteramina de la reivindicación 1, en la que la proporción equivalente de grupos acilo en el ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ derivado de la metátesis, el ácido octadeceno-1,18-dioico o el derivado éster a grupos hidroxilo en la alcanolamina terciaria está dentro del intervalo de 0.1 a 3, preferiblemente dentro del intervalo de 0.3 a 1.

30 10. La esteramina de la reivindicación 1, en la que el derivado éster o ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ comprende (i) un derivado éster o ácido monoinsaturado C₁₀ y C₁₂; (ii) un derivado éster o ácido monoinsaturado C₁₀ y C₁₄; o (iii) un derivado éster o ácido monoinsaturado C₁₀ y C₁₆.

11. Una composición herbicida soluble en agua o un dispersante agrícola que comprende la esteramina de la reivindicación 1 o el derivado de la reivindicación 2.

35 12. Un limpiador para superficies duras, un champú o acondicionador, o un limpiador personal o jabón para manos que comprende la esteramina de la reivindicación 1 o el derivado de la reivindicación 2.

13. Un inhibidor de corrosión para uso en aplicaciones de campos petroleros que comprende la esteramina de la reivindicación 1 o el derivado de la reivindicación 2.

40 14. Uso de una esteramina de la reivindicación 1 o del derivado de la reivindicación 2 como surfactante, emulsionante, agente de sensación en la piel, formador de película, modificador reológico, biocida, potenciador del biocida, solvente, agente de liberación, acondicionador, producto para el cuidado personal, producto para el hogar, limpiador industrial o institucional, en polimerización en emulsión, como humectante o dispersante en aplicaciones agrícolas, como ingrediente inerte en pesticidas, como adyuvante para el suministro de pesticidas para protección de cultivos, hogar y jardín, y aplicaciones profesionales, en aplicaciones de campos petroleros, como moderador de espuma o dispersante para la fabricación de yeso, paneles de pared de cemento, aditivos para concreto y espumas contra incendios, como coalescente para pinturas y recubrimientos, o como adhesivo a base de poliuretano.

45